

NMR-Untersuchungen zur elektronischen
Struktur metallischer Systeme -
Theorie und Experiment

Hubert Ebert

NMR-Untersuchungen zur elektronischen
Struktur metallischer Systeme -
Theorie und Experiment

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Hubert Ebert
November 1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Voitländer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 1986

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. J. Voiländer für die Überlassung des
Themas, seine wohlwollende Unterstützung, sein mir ge-
währtes Vertrauen und sein stetes Interesse an dieser
Arbeit

in gleichem Maße den Herren Prof. Dr. P. Weinberger, Wien,
und Dr. habil. H. Winter, Karlsruhe, für ihre tatkräftige
Unterstützung, zahlreiche Diskussionen und nicht zuletzt
für ihre Gastfreundschaft

Herrn Dr. J. Abart für die Unterstützung bei NMR-Mes-
sungen, zahlreiche Diskussionen und Hilfestellungen

Herrn Dipl. Chem W. Socher für seine Unterstützung
bei NMR-Messungen und seine Hilfestellung bei Fragen der
Programmierung

Herrn Dr. I. Bakonyi für viele nützliche Diskussionen

Herrn Prof. Dr. H.-J. Güntherodt und der Krupp Schmiede
(Essen) für die Überlassung einiger Proben

und schließlich dem Deutschen Akademischen Austausch
Dienst für die Gewährung eines Stipendiums.

Inhaltsverzeichnis

1	<u>Einleitung</u>	1
2	<u>Meßgrößen der NMR an Metallen und ihr Zusammenhang mit der elektronischen Struktur</u>	6
2.1	Spin-Gitterrelaxationsrate	8
2.2	Knight-Verschiebung	11
2.2.1	Fermikontaktbeitrag zur Knight-Verschiebung	11
2.2.2	Dipolarer Beitrag zur Knight-Verschiebung	15
2.2.3	Orbitaler Beitrag zur Knight-Verschiebung	17
2.3	Indirekte Spin-Spin-Kopplung	21
3	<u>Auswertung quadrupolar gestörter NMR-Spektren</u>	24
3.1	Simulation von Feldspektren bei quadrupolar gestörter NMR mittels Störungstheorie	26
3.2	Dreiecks-Intergrations-Methode	33
4	<u>NMR-Messungen an reinem Ti, an Cu in amorphem CuZr und CuTi, sowie an Ag in AgPd und AgPt</u>	41
4.1	NMR-Messungen an reinem Ti	42
4.1.1	Experimentelle Ergebnisse	44
4.1.2	Diskussion	48
4.2	NMR-Messungen an Cu in amorphem CuZr und CuTi	52
4.2.1	Experimentelle Ergebnisse	53
4.2.2	Diskussion	59
4.3	Knight-Verschiebung und Spin-Gitter- relaxationsrate von Ag in AgPd und AgPt	63

5	<u>Die Methode der Greenschen Funktion</u> <u>in Mehrfachstreuformulierung und</u> <u>deren Anwendung zur Beschreibung der</u> <u>elektronischen Struktur metallischer Systeme</u>	68
5.1	Spindichtefunktionaltheorie	70
5.2	Eigenschaften der Greenschen Funktion und Zusammenhang mit den physikalischen Eigenschaften eines Festkörpers	76
5.3	Mehrfachstreuformulierung für die Greensche Funktion	85
5.3.1	Einzentrenstreuung	85
5.3.2	Mehrfachstreuung	90
5.3.3	Periodisches Potential	94
5.3.4	Verunreinigungsatom in einem periodischen Potential	96
5.3.5	Zusammenhang zwischen der Greenschen Funktion und dem Streupfadoperator	97
5.4	Legierungen	98
5.4.1	Starrbandmodell und Virtual Crystal Approximation VCA	99
5.4.2	Averaged T-Matrix Approximation ATA	102
5.4.3	Coherent Potential Approximation CPA	103
5.4.4	Berücksichtigung von Nahordnung im Rahmen der CPA	106
5.5	Relativistische Verallgemeinerung der Mehrfachstreutheorie	108
5.5.1	Einzentrenstreuung	108
5.5.2	Mehrfachstreuung	111
5.5.3	Greensche Funktion	114

6	<u>KKR-CPA-Rechnungen zu CuRh, AgCu, AgPt und AgAu</u>	115
6.1	Ausdrücke für die Zustandsdichten und die Blochsche Spektralfunktion im Rahmen der KKR-CPA	117
6.2.1	KKR-CPA Rechnungen zu CuRh	121
6.2.2	KKR-CPA Rechnungen zu AgCu	134
6.3.1	Relativistische KKR-CPA Rechnungen zu AgPt	143
6.3.2	Relativistische KKR-CPA Rechnungen zu AgAu	164
7	<u>Anwendung der Methode der Greenschen Funktion zur Berechnung von NMR-Parametern</u>	181
7.1.1	Spin-Gitterrelaxationsrate	184
7.1.2	Anwendung auf Ag in AgPd, auf Cu in CuPd sowie auf Cu und Rh in CuRh	188
7.1.2.1	Spin-Gitterrelaxationsrate von Ag in AgPd	189
7.1.2.2	Spin-Gitterrelaxationsrate von Cu in CuPd	195
7.1.2.3	Spin-Gitterrelaxationsrate von Cu und Rh in CuRh	200
7.2.1	Knight-Verschiebung	206
7.2.1.1	Fermi-Kontaktbeitrag zur Knight-Verschiebung K_F	206
7.2.1.2	Orbitaler Beitrag zur Knight-Verschiebung K_{Orb}	210
7.2.2	Anwendung auf V, Cr, Nb und Mo	213
7.2.2.1	Fermi-Kontaktbeitrag zur Knight-Verschiebung K_F	214
7.2.2.2	Orbitaler Beitrag zur Knight-Verschiebung K_{Orb}	217
7.2.2.3	Vergleich mit dem Experiment	221
7.3.1	Relativistische Formulierung für die Spin-Gitterrelaxationsrate	224
7.3.2	Anwendung auf Ag und Pt in AgPt	230
7.4	Relativistische Formulierung für den Spinbeitrag zur Knight-Verschiebung	236

7.5	Weitere Anwendungsmöglichkeiten der entwickelten Formulierungen für die Knight-Verschiebung und die Spin-Gitterrelaxationsrate	242
7.5.1	Knight-Verschiebung in statistisch ungeordneten Legierungen	244
7.5.2	NMR-Linienform und -breite in konzentrierten Legierungen	246
7.5.3	Einfluß der Umgebung eines Atoms auf dessen Spin-Gitterrelaxationsrate	248
7.5.4	NMR-Satelliten in verdünnten Legierungen	251
8	<u>Zusammenfassung</u>	252
Anhang	<u>Praktische Aspekte einer KKR-CPA-Rechnung</u>	256
A.1	Konstruktion des Legierungspotentials	256
A.2	Brillouinzonenintegration	258
A.3	KKR-Strukturkonstanten	260
A.4	Iteration der CPA-Gleichungen	264
A.5	Verwendung komplexer Energien	266
	<u>Literaturverzeichnis</u>	268

1 Einleitung

Nahezu alle in der Vergangenheit mittels der Kernmagnetischen Resonanz (NMR) an reinen Metallen, intermetallischen Verbindungen oder ungeordneten Legierungen vorgenommenen Untersuchungen zielten darauf ab, Aussagen über deren elektronische Struktur zu erhalten. Ganz allgemein soll im folgenden unter elektronischer Struktur die räumliche Verteilung der Elektronen sowie deren Verteilung im Impulsraum und über die Energie verstanden werden. Die Messgrößen der NMR, die mit der elektronischen Struktur eines betrachteten Systems verknüpft sind, sind unter anderem die Knight-Verschiebung, die Spin-Gitterrelaxationsrate und die durch die Leitungselektronen vermittelte indirekte Spin-Spin-Kopplung der Kerne.

Betrachtet man ein reines Metall, so ergibt sich für die Spin-Gitterrelaxationsrate ein einfacher Zusammenhang mit den Drehimpuls-aufgelösten Beiträgen zur Zustandsdichte an der Fermikante und radialen Matrixelementen, den sogenannten Hyperfeinfeldern. Gestützt auf sehr zuverlässige Bandstrukturdaten konnten Asada et al. (1981, 1982) die Spin-Gitterrelaxationsrate einer Reihe von Übergangsmetallen in recht guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnen. Zur Knight-Verschiebung tragen, im Gegensatz zur Spin-Gitterrelaxationsrate, die Elektronen sowohl des Leitungsbandes als auch der Atomrümpfe bei. Für Metalle, bei denen die orbitalen Beiträge zur Knight-Verschiebung nur eine untergeordnete Rolle spielen, läßt sich die Knight-Verschiebung in durchaus zufriedenstellender Übereinstimmung mit dem Experiment berechnen. So

konnten z.B. Krieger und Voitländer (1980) mittels der Momentenmethode von Das (siehe hierzu z.B. Mahanti et al. 1970) die direkten und die Corepolarisationsbeiträge zur Knight-Verschiebung von Pd bestimmen. In neueren Arbeiten der kanadischen Gruppe um Vosko (z.B. Wilk et al. 1981, Nusair et al. 1981) werden die Spinbeiträge zur Knight-Verschiebung selbstkonsistent im Rahmen der lokalen Spindichtenäherung (LSDA) berechnet, wobei im allgemeinen eine recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt wird. Im Falle von Be (Wilk et al. 1981) zeigte sich allerdings, daß selbst bei diesem einfachen Metall die orbitalen Beiträge zur Knight-Verschiebung eine Rolle spielen. Bislang war es nicht möglich, die sehr komplexen Ausdrücke, die für diese Beiträge von verschiedenen Autoren abgeleitet wurden, rechnerisch auszuwerten. Bei der Diskussion von experimentellen Daten war man daher (Watson et al. 1971) immer auf die Verwendung von Näherungsformeln (Clogston et al. 1964a) für die orbitalen Beiträge angewiesen.

Noch interessanter als die Anwendung auf reine Metalle, ist eine Anwendung der NMR auf Legierungen, da auf diesem Wege die Eigenschaften der Komponenten einer Legierung getrennt untersucht werden können. Im Arbeitskreis von Prof. Voitländer wurden im Laufe der letzten Jahre an einer Reihe von kristallinen (AgPd, CuRh, AgPt und AgCu) und amorphen (CuZr und CuTi) Systemen NMR- und auch Suszeptibilitätsuntersuchungen durchgeführt. Dabei zeigte sich insbesondere, daß die NMR zwar im wesentlichen eine lokale Sonde darstellt, daß aber vor allem die Knight-Verschiebung durch Nachbareffekte beeinflußt wird.

Theoretische Ansätze für eine Beschreibung der Knight-Verschiebung in Legierungen wurden in der letzten Zeit von verschiedenen Autoren entwickelt, wobei allerdings der Einfluß von Austausch und Korrelation immer unberücksichtigt blieb. Diese Ansätze sind damit sicherlich zu einfach, um z.B. die negative Knight-Verschiebung, die man für Ag in AgPd oder AgPt findet, zu erklären.

Angeregt, einerseits durch die oben erwähnten Messergebnisse und die Schwierigkeiten bei ihrer Interpretation sowie andererseits durch die beeindruckenden Erfolge, die im Laufe der letzten Jahre mit Hilfe der Methode der Greenschen Funktion auf vielen Gebieten der Festkörperphysik erzielt werden konnten, war die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit, neben der Durchführung von NMR-Messungen, vor allem allgemeingültige Ausdrücke für die Spin-Gitterrelaxationsrate und die Knight-Verschiebung abzuleiten. Ausgegangen werden sollte dabei von der lokalen Näherung der Spindichtefunktionaltheorie und der Mehrfachstreuformulierung der Greenschen Funktion. Dadurch sollte unter anderem erreicht werden, daß diese Ausdrücke sowohl auf reine Metalle, als auch auf ungeordnete Legierungen anwendbar sind und daß sie sich rechnerisch zuverlässig auswerten lassen. Darüberhinaus sollte die Verwendung der Methode der Greenschen Funktion eine relativistische Verallgemeinerung der Ausdrücke ermöglichen, denn wie sich bei den Arbeiten von Asada und Terakura (1982, 1983) herausstellte, werden die NMR-Parameter bereits von Elementen vergleichsweise kleiner Ordnungszahl durch relativistische Effekte beeinflusst.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt:

Im anschließenden Kapitel sind die 'traditionellen' Formulierungen für die Messgrößen der NMR, die die Verknüpfung mit der elektronischen Struktur eines betrachteten metallischen Systems beschreiben, zusammengestellt. Dabei wird insbesondere auf die verschiedenen Näherungen hingewiesen, die bei einer Interpretation experimenteller Daten in der Regel verwendet werden. Einige der experimentell untersuchten Kerne (^{47}Ti , ^{49}Ti und ^{63}Cu) besitzen ein von Null verschiedenes Quadrupolmoment, so daß zur magnetischen Dipolwechselwirkung dieser Kerne die quadrupolare Wechselwirkung hinzutritt. Die Verfahren, die zur Auswertung quadrupolar gestörter NMR-Spektren entwickelt wurden, werden in Kap. 3 beschrieben. Die Ergebnisse der an reinem Ti und an amorphem CuZr und CuTi durchgeführten NMR-Messungen, sowie die Diskussion dieser Ergebnisse sind in Kap. 4 zu finden. Bei der Auswertung dieser Messungen erwiesen sich die entwickelten Auswerteverfahren (Kap. 3) als überaus hilfreich. Grundlage für die entwickelten Formulierungen für die Spin-Gitterrelaxationsrate und die Knight-Verschiebung ist die Methode der Greenschen Funktion. Ihre Darstellung im Rahmen der Mehrfachstreutheorie ist, zusammen mit einer kurzen Beschreibung der lokalen Näherung zur Spindichtefunktionaltheorie in Kap. 5 zu finden. Die Ergebnisse von KKR-CPA-Rechnungen, die unter anderem die notwendigen Ausgangsdaten zur Berechnung der Spin-Gitterrelaxationsrate von Ag in AgPt lieferten, werden in Kap. 6 behandelt. Praktische Aspekte, die die Durchführung

einer KKR-CPA-Rechnung betreffen, werden gesondert in einem Anhang behandelt. Kap. 7 schließlich enthält die Ableitung der Ausdrücke für die Spin-Gitterrelaxationsrate und die Knight-Verschiebung, sowie deren Anwendung auf einige reine Übergangsmetalle und Übergangsmetallegierungen.

2 Meßgrößen der NMR an Metallen und ihr Zusammenhang mit der elektronischen Struktur

Zur Kernzeemanwechselwirkung durch ein äußeres Magnetfeldes kommt die Wechselwirkung der magnetischen Dipolmomente $\vec{\mu}_n$ der Atomkerne mit dem induzierten effektiven Magnetfeld der sie umgebenden Elektronen hinzu. Diese Kopplung von Kern- und Elektronensystem wird im allgemeinen näherungsweise durch den folgenden nichtrelativistischen Hyperfeinwechselwirkungsoperator beschrieben (Bloembergen und Rowland 1953)

$$H = 8\pi/3 \vec{\mu}_n \vec{m}(0) \quad (2.1)$$

$$-2\mu_B \vec{\mu}_n \int d^3r \left[\frac{\vec{m}(\vec{r})}{r^3} - \frac{3\vec{r}(\vec{r} \cdot \vec{m}(\vec{r}))}{r^5} \right] \\ + 2\mu_B \vec{\mu}_n \sum_i \frac{\vec{l}_i}{r^3}$$

wobei $\vec{m}(\vec{r}) = 2\mu_B \sum_i \vec{\sigma}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ der Operator für die Spinmagnetisierung der Elektronen ist und $\vec{\sigma}_i$ und $\vec{l}_i$ die Operatoren für den Spin- bzw. Bahndrehimpuls sind.

Der erste Term in Gl. (2.1) ist der Fermikontaktterm, der Beiträge von allen Elektronen des Kristalls mit endlicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort enthält. Der zweite und dritte Term in Gl. (2.1) beschreiben die Kopplung des Kerndipolmomentes mit den magnetischen Momenten, die vom Elektronenspin bzw. vom elektronischen Bahndrehimpuls herrühren. Betrachtet man den Hyperfeinhamiltonoperator als Störung des Hamiltonoperators des Gesamtsystems (Kern + Elektronen), so führen alle Terme 1. Ordnung in Gl. (2.1), die diagonal in $\mu_{n,z}$ sind (das

äußere Magnetfeld sei in z-Richtung), zur Knight-Verschiebung, während die nichtdiagonalen Terme den Spin-Gitterrelaxationsprozess ermöglichen. Es ist daher zu erwarten, daß jedem Term in Gl. (2.1) ein Beitrag zur Knight-Verschiebung bzw. zur Spin-Gitterrelaxationsrate entspricht. Wie in den beiden nächsten Abschnitten gezeigt wird, besteht damit ein sehr enger Zusammenhang zwischen diesen beiden Meßgrößen der NMR und der elektronischen Struktur des betrachteten Systems. Dies gilt in völlig entsprechender Weise für den Beitrag der indirekten Spin-Spin-Kopplung der Kerne zur Linienbreite und deren Einfluß auf die Spin-Spinrelaxationszeit, die beide durch Effekte 2. Ordnung bestimmt werden. Eine kurze Diskussion dieser beiden Größen und ihres Zusammenhangs mit den elektronischen Eigenschaften eines Metalls findet sich in Kapitel 2.3.

2.1 Spin-Gitterrelaxationsrate

Die Spin-Gitterrelaxation des Kernspinsystems kann als ein Streuprozess der Elektronen an den Kernen aufgefaßt werden, wobei das Gesamtsystem (Kern+Elektronen) von einem Zustand $|n,m\rangle$ in einen Zustand $|n',m'\rangle$ übergeht. Die relevanten Matrixelemente lassen sich in ein Produkt von Matrixelementen bzgl. der Kern- bzw. der Elektronenzustände aufspalten (eine detaillierte Diskussion des Spin-Gitterrelaxationsprozesses ist in Kap. 7.1.1 zu finden)

$$\langle n',m' | H_{\pm} | n,m \rangle = \langle m' | I_{\pm} | m \rangle \langle n' | H_{\mp,el} | n \rangle \quad (2.2)$$

wobei $H_{\mp,el}$ einen der Kopplungsmechanismen von Gl. (2.1) repräsentiert. Betrachtet man ein Übergangsmetall, so ist es in diesem Zusammenhang ausreichend, die Drehimpulsentwicklung der Elektronenzustände $|n\rangle$ auf $l_{\max}=2$ zu beschränken. Für kubische Systeme führt dies zu den folgenden Beiträgen der drei verschiedenen Kopplungstypen zur gesamten Spin-Gitterrelaxationsrate

Fermikontaktwechselwirkung (Korringa 1950)

$$(T_1 T)^{-1}_F = 4\pi k_B \mathcal{N} [\gamma_n B_F^{\text{dir}} n_S(E_F)]^2 \quad (2.3)$$

Dipolare Wechselwirkung (Obata 1963)

$$(T_1 T)^{-1}_{p,dip} = 4\pi k_B \mathcal{N} [\gamma_n B_{\text{orb}}^p n_p(E_F)]^2 \frac{1}{15} \quad (2.4)$$

$$(T_1 T)^{-1}_{d,dip} = 4\pi k_B \mathcal{N} [\gamma_n B_{\text{orb}}^d n_d(E_F)]^2 \frac{1}{49} (5f^2 - 2f + 2) \quad (2.5)$$

Orbitale Wechselwirkung (Obata 1963)

$$(T_1 T)_{p,orb}^{-1} = 4\pi k_B \hbar [\gamma_n B_{orb}^p n_p(E_F)]^2 \frac{2}{9} \quad (2.6)$$

$$(T_1 T)_{d,orb}^{-1} = 4\pi k_B \hbar [\gamma_n B_{orb}^d n_d(E_F)]^2 \frac{2}{3} f (2 - \frac{5}{3} f) \quad (2.7)$$

Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante und $n_i(E_F)$ ($i=s,p,d$ entsprechend den Drehimpulsquantenzahlen $l=0,1,2$) ist die nach dem Drehimpuls l aufgelöste Zustandsdichte an der Fermikante pro Atom und Spin. Der Symmetrieparameter f ist ein Maß für den relativen Anteil der t_{2g} Komponente von $n_d(E_F)$

$$f = n_{d,t_{2g}}(E_F) / [n_{d,t_{2g}}(E_F) + n_{d,e_g}(E_F)] \quad (2.8)$$

Die sogenannten Hyperfeinfelder B_F^{dir} und $B_{orb}^{p(d)}$, die in den obigen Gleichungen auftauchen, geben den Radialanteil der elektronischen Matrixelemente von Gl. (2.2) wieder

$$B_F^{dir} = 8\pi/3 \mu_B \gamma(\vec{r}, E_F) |_{\vec{r}=0} n(E_F) / n_s(E_F) \quad (2.9)$$

$$B_{orb}^{p(d)} = 2 \mu_B \langle r^{-3} \rangle_{p(d)} \quad (2.10)$$

wobei μ_B das Bohrsche Magneton ist, $\gamma(\vec{r}, E_F)$ das über die Fermifläche gemittelte Quadrat der Wellenfunktion und $\langle r^{-3} \rangle_l$ der Erwartungswert von r^{-3} für eine Wellenfunktion zur Bahndrehimpulsquantenzahl l und der Energie E_F .

Neben den obigen Beiträgen zu $(T_1 T)^{-1}$ gibt es weitere Beiträge, die von Kreuztermen zwischen den einzelnen Kopplungsmechanismen (Asada et al. 1981) und der quadrupolaren Wechselwirkung der Kerne mit den Elektronen

(Obata 1964) herrühren. Wie sich zeigen läßt (Asada et al. 1981, Obata 1964), sind diese Beiträge zur Gesamtrate gegenüber den oben aufgeführten im allgemeinen zu vernachlässigen.

2.2 Knight-Verschiebung

Die Knight-Verschiebung (Knight 1949) kennzeichnet den relativen Unterschied zwischen der Resonanzfeldstärke eines Kernes in einem Metall B_m und der des selben Kernes in einer nichtmetallischen, diamagnetischen Referenzverbindung B_{ref}

$$K = \frac{B_{ref} - B_m}{B_m} \quad (2.11)$$

Diese Verschiebung kann sehr hohe Werte annehmen (z.B. Rh verdünnt in Pd: -15 %; Narath und Weaver 1971a) und sowohl positives als auch negatives Vorzeichen besitzen. Ebenso wie die chemische Verschiebung, so hat auch die Knight-Verschiebung ihren Ursprung in der Wechselwirkung des magnetischen Dipolmomentes des Kernes mit den von den Elektronen herrührenden Magnetfeldern bzw. dem elektronischen Strom, der durch ein äußeres Magnetfeld induziert wird und der normalerweise in Metallen viel größer ist als in der jeweiligen Referenzverbindung.

2.2.1 Fermikontaktbeitrag zur Knight-Verschiebung

Im Rahmen einer nichtrelativistischen Betrachtung läßt sich der induzierte elektronische Strom und damit auch die Knight-Verschiebung in einen Orbital- und Spinanteil zerlegen. Ursprünglich (Townes et al. 1950, Knight 1956) wurde angenommen, daß die Knight-Verschiebung nur vom Spinanteil herrührt, der über die Fermikontaktwech-

selwirkung der Leitungselektronen hervorgerufen wird. Das Zustandekommen einer am Kernort induzierten elektronischen Spindichte wurde dabei durch eine starre Verschiebung der Energiebänder für die beiden Spinorientierungen um die Zeemanaufspaltung erklärt. Dieser Mechanismus führt zu der sogenannten direkten Verschiebung K_F^{dir}

$$K_F^{\text{dir}} = 8\pi/3 \mu_B^2 n(E_F) \gamma(\vec{r}, E_F)|_{\vec{r}=0} \quad (2.12)$$

wobei $n(E_F)$ die gesamte Zustandsdichte an der Fermikante ist. Mittels der s-artigen Zustandsdichte an der Fermikante, $n_s(E_F)$, läßt sich die direkte Knight-Verschiebung in der etwas gebräuchlicheren Form anschreiben

$$K_F^{\text{dir}} = 2 \mu_B n_s(E_F) B_F^{\text{dir}} \quad (2.13)$$

wobei das Hyperfeinfeld B_F^{dir} den Erwartungswert des Fermikontaktoperators (erster Term in Gl. (2.1)) beinhaltet und mit dem Hyperfeinfeld von Gl. (2.9) identisch ist.

Die obige einfache Vorstellung über das Zustandekommen der Knight-Verschiebung trägt allerdings dem Einfluß von Austausch und Korrelation auf die Knight-Verschiebung nicht Rechnung. Da sich diese beiden Wechselwirkungen auf die elektronischen Einteilchenenergien und Einteilchenwellenfunktionen auswirken, wird natürlich auch der Spinbeitrag zur Knight-Verschiebung durch sie beeinflusst (z.B. Wilk et al. 1981).

Die Veränderung der Einteilchenenergien läßt sich näherungsweise dadurch berücksichtigen, daß man den Aus-

druck für die direkte Knight-Verschiebung in Gl. (2.12) bzw. Gl. (2.13) mit dem Stonerverstärkungsfaktor $S = 1/(1-n(E_F)I)$ multipliziert; d.h. man erhöht die Aufspaltung der Energiebänder für Spin auf und Spin ab um einen Betrag, der proportional zum induzierten Spin-magnetischen Moment je Atom und dem sogenannten Austausch-Korrelations-Integral I (Gunnarsson 1976) ist. Dies führt somit zum folgenden Ausdruck für den direkten Beitrag zur Knight-Verschiebung

$$\begin{aligned} \kappa_F^{\text{dir}} &= S \frac{8\pi}{3} \mu_B^2 n(E_F) \gamma(\vec{r}, E_F) \Big|_{\vec{r}=0} \\ &= S \frac{2}{3} \mu_B n_S(E_F) B_F^{\text{dir}} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Die Modifikation der Einteilchenwellenfunktionen auf Grund von Austausch-Korrelationseffekten führt dazu, daß, entgegen der ursprünglichen Vorstellung, Beiträge des gesamten Leitungsbandes und auch der Rumpfzustände zu berücksichtigen sind. Um die Interpretation der experimentellen Daten zu erleichtern, wurden bei der Diskussion dieses Beitrags zur Knight-Verschiebung in früheren Arbeiten eine Reihe von vereinfachenden Annahmen gemacht. Da die Zustandsdichte an der Fermikante der meisten Übergangsmetalle überwiegend d-Charakter besitzt, nahm man an, daß die durch ein äußeres Magnetfeld induzierte Spinmagnetisierung fast ausschließlich durch die d-Leitungselektronen an der Fermikante zustande kommt und daß nur deren Einfluß auf die Zustände unterhalb der Fermikante für die Knight-Verschiebung von Bedeutung ist. Natürlich werden durch die Austausch- und Korrelationseffekte nicht nur s-artige Zustände unterhalb der Fermikan-

te beeinflusst, sondern z.B. auch p- und d-artige. Da die Hyperfeinmatrixelemente mit zunehmendem Drehimpuls sehr rasch abnehmen, wurden indirekte p- oder d-Beiträge bislang immer vernachlässigt, so daß der einzige indirekte Beitrag zur Knight-Verschiebung der Fermikontaktwechselwirkung zugeschrieben wurde. Nimmt man zusätzlich an, daß die Temperaturabhängigkeit der Knight-Verschiebung und auch der magnetischen Suszeptibilität nur durch die d-Leitungselektronen verursacht wird, so läßt sich aus einer Auftragung der experimentellen Knight-Verschiebung gegen die Suszeptibilität mit der Temperatur als impliziten Parameter (Jaccarino-Plot) das pro ausgerichtetem d-Leitungselektron induzierte Hyperfeinfeld $B_F^{\text{ind,d}}$ aus dem Experiment bestimmen. Der entsprechende Beitrag zur Knight-Verschiebung kann dann wie folgt ausgedrückt werden

$$K_F^{\text{ind,d}} = 2 \mu_B n_d(E_F) B_F^{\text{ind,d}} \quad (2.15)$$

Meist wird davon ausgegangen, daß nur Rump fzustände zu $B_F^{\text{ind,d}}$ beitragen, so daß sich zusammen mit den obigen Annahmen sich dieses Hyperfeinfeld durch

$$B_F^{\text{cp,d}} = 8\pi/3 \mu_B \sum_n (|\psi_{\text{ns}\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{\text{ns}\downarrow}(0)|^2) / \delta \quad (2.16)$$

nähern läßt. Der obere Index cp (core polarisation) soll dabei zum Ausdruck bringen, daß nur Beiträge der Rump fzustände zu $B_F^{\text{ind,d}}$ berücksichtigt werden. Die Größe δ steht für die pro Atom induzierte Anzahl der unkompen sierten Spinmomente, die von den d-Leitungselektronen her stammen.

Diese näherungsweise Beschreibung der indirekten Beiträge zur Knight-Verschiebung wurde nicht nur bei der Interpretation der experimentellen Daten zugrunde gelegt, sondern auch bei theoretischen Berechnungen der Knight-Verschiebung verwendet. Dies trifft z.B. auch auf die Berechnung der Knight-Verschiebung von Pd durch Krieger und Voitländer (1980) mittels der Momentenmethode zu. In neueren theoretischen Arbeiten werden jedoch die Spinbeiträge zur Knight-Verschiebung selbstkonsistent bestimmt, wodurch der Begriff eines direkten oder indirekten Hyperfeinfeldes im Grunde seine Bedeutung verliert (siehe z.B. Wilk et al. 1981 und Kap. 7.2.1.1).

2.2.2 Dipolarer Beitrag zur Knight-Verschiebung

Während sowohl der direkte als auch der indirekte Fermikontaktbeitrag zur Knight-Verschiebung isotrop sind, führt die dipolare Wechselwirkung des Kernspins mit den Elektronenspins zu einem Beitrag, der von der Orientierung des äußeren Magnetfeldes $\vec{B}$ bezüglich dem Kristallachsensystem abhängt. Ein Ausdruck für den entsprechenden anisotropen Beitrag zur Knight-Verschiebung wurde von Bloembergen und Rowland (1953) für p-Elektronen angegeben. Ebenso, wie zunächst im Falle der Fermikontakt-Wechselwirkung wurde dabei jedoch nur der direkte Beitrag berücksichtigt. Vernachlässigt man den Einfluß von Polarisierungseffekten, d.h. die Änderungen der Einteilchenwellenfunktionen, so lassen sich Austausch und Korrelation wie zuvor durch Multiplikation mit dem Stonerverstär-

kungsfaktor S berücksichtigen. Für den Fall einer axialen Kristallsymmetrie erhält man so für den dipolaren Beitrag zur Knight-Verschiebung den Ausdruck

$$K_{\text{dip}} = S \mu_B^2 n(E_F) \bar{q} (3\cos^2\theta - 1) \quad (2.17)$$

Hierbei ist θ der Winkel zwischen dem äußeren Magnetfeld und der Kristall-z-Achse. Die Größe $\bar{q}$ ist durch

$$\bar{q} = \sum_{l,m} x_{l,m} q_{l,m} \quad (2.18)$$

$$\text{mit } x_{l,m} = n_{l,m}(E_F) / \sum_{l',m'} n_{l',m'}(E_F) \quad (2.19)$$

$$\text{und } q_{l,m} = \langle r^{-3} \rangle_{l,E=E_F} \quad (2.20)$$

$$\int (Y_{l,m}(\theta', \phi'))^2 (3\cos\theta' - 1) \sin\theta' d\theta' d\phi'$$

gegeben, wobei die $n_{l,m}(E_F)$ die partiellen Zustandsdichten an der Fermikante sind, die zu den Basisfunktionen $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ gehören. Beschränkt man die Summation über l in Gl. (2.18) bzw. (2.19) auf $l_{\text{max}}=2$, so erhält man für $\bar{q}$:

$$\bar{q} = \langle r^{-3} \rangle_{p,E=E_F} \frac{2}{5} [2x_{1,0} - x_{1,-1} - x_{1,+1}] \quad (2.21)$$

$$+ \langle r^{-3} \rangle_{d,E=E_F} \frac{2}{7} [2x_{2,0} + x_{2,-1} + x_{2,+1} - 2(x_{2,-2} + x_{2,+2})]$$

Aus diesem Ausdruck für $\bar{q}$ ist unschwer zu erkennen, daß der dipolare Beitrag zur Knight-Verschiebung im Falle kubischer Symmetrie verschwindet, da dort z.B. für $l=1$: $x_{1,-1}=x_{1,0}=x_{1,+1}$ und für $l=2$: $x_{2,-2}=x_{2,-1}=x_{2,+1}$ sowie $x_{2,0}=x_{2,+2}$ gilt. Für den Fall der axialen hcp Struktur ist K_{dip} im allgemeinen von Null verschieden, da dort für

$l=1$: $x_{1,-1} = x_{1,+1} \neq x_{1,0}$ und für $l=2$: $x_{2,-2} = x_{2,+2} \neq x_{2,-1} = x_{2,+1} \neq x_{2,0}$ ist.

2.2.3 Orbitaler Beitrag zur Knight-Verschiebung

Auf einen möglichen orbitalen Beitrag zur Knight-Verschiebung wurde erstmals von Das und Sondheimer (1960) hingewiesen. Die beiden Autoren untersuchten dieses Problem am Beispiel des freien Elektronengases und kamen zu dem Ergebnis, daß die Leitungselektronen, zusätzlich zu ihrem Spinbeitrag zur Knight-Verschiebung, eine diamagnetische Verschiebung auf Grund ihrer Bewegung in einem äußeren Magnetfeld hervorrufen sollten. Diese Verschiebung sollte proportional zum Landaudiamagnetismus und ein reiner Suszeptibilitäts- bzw. Entmagnetisierungseffekt sein. Unter der Annahme, daß dieses Ergebnis auch für ein reales Metall zutrifft, schloßen Das und Sondheimer, daß dieser Effekt eine mögliche Erklärung für die unerwartet kleine und negative Knight-Verschiebung von Be liefern könnte.

Stephen (1962) und, unabhängig davon, Hebborn (1962) untersuchten das Problem der orbitalen Knight-Verschiebung auf eine wesentlich rigorosere Weise als Das und Sondheimer und konnten exakte Ausdrücke für die orbitale Knight-Verschiebung eines kristallinen Metalls angeben. In einer späteren, gemeinsamen Arbeit zeigten beide Autoren (Hebborn und Stephen 1962), daß ihre Ergebnisse äquivalent sind. Unglücklicherweise sind jedoch beide Formulierungen viel zu kompliziert, um sie auswerten zu

können. Das wichtigste Resultat dieser Untersuchungen war daher die Aussage, daß die orbitale Knight-Verschiebung K_{orb} sich in zwei Anteile aufspalten läßt, die den langreichweitigen und den kurzreichweitigen Anteilen der orbitalen Hyperfeinwechselwirkung entsprechen. Wie bereits schon vorher von Yafet (1961) gezeigt wurde, ist der erste Beitrag ein reiner Entmagnetisierungseffekt und hängt daher von der Gestalt der Probe und deren Suszeptibilität ab. Im allgemeinen sollte dieser Term klein sein und bei einer pulverförmigen Probe in erster Linie zu einer Linienverbreiterung führen (Winter 1971). Der zweite Anteil der orbitalen Knight-Verschiebung ist das Gegenstück im metallischen Festkörper zur atomaren orbitalen Hyperfeinwechselwirkung und sollte in der Regel gegenüber dem ersten Anteil überwiegen.

Von Clogston et al. (1964a) wurde eine zu der von Stephen und Hebborn alternative Vorgehensweise gewählt, um den kurzreichweitigen Anteil der orbitalen Knight-Verschiebung zu untersuchen. Diese Autoren leiteten eine Formel für K_{orb} ab, die aus Termen besteht, die ein Integral im reziproken Raum verknüpft mit einem Integral über das Volumen bzw. die Oberfläche der Wigner-Seitzzelle beinhalten. Wegen des stark lokalisierten Charakters der d-Elektronen wurde von ihnen angenommen, daß die Terme, in denen ein Integral über die Oberfläche der Wigner-Seitzzelle vorkommt, relativ klein sein sollten und bei einem Übergangsmetall daher gegenüber den anderen Termen vernachlässigbar sein. Die beiden verbleibenden Terme

$$K_{VV} = 2 \, v_{ws} \frac{\mu_B^2}{(2\pi)^3} \quad (2.22)$$

$$\int d^3k \sum_{n \neq m} \frac{f(E_{n\vec{k}}) - f(E_{m\vec{k}})}{E_{m\vec{k}} - E_{n\vec{k}}} \left(\langle n\vec{k} | L_z | m\vec{k} \rangle \langle m\vec{k} | r^{-3} L_z | n\vec{k} \rangle \right) \quad (2.23)$$

$$K_{dia} = - \frac{e^2}{3mc^2} \frac{v_{ws}}{(2\pi)^3} \int d^3k \sum_n f(E_{n\vec{k}}) \langle n\vec{k} | r^{-3} r^2 | n\vec{k} \rangle$$

sind, abgesehen von dem Faktor r^{-3} in den Matrixelementen und einigen Konstanten, vollkommen analog zu den Ausdrücken für die VanVleck-Suszeptibilität, χ_{VV} , bzw. der diamagnetischen Suszeptibilität, χ_{dia} (Kubo und Obata 1956). Aus diesem Grunde wurde von Clogston et al. (1964a) zur Abschätzung der beiden orbitalen Beiträge zur Knight-Verschiebung die folgenden Formeln vorgeschlagen:

$$K_{VV} = 2 \, \mu_B \langle r^{-3} \rangle_{cb} \, \chi_{VV} \quad (2.24)$$

$$K_{dia} = 2 \, \mu_B \frac{\langle r^{-1} \rangle}{\langle r^{+2} \rangle} \, \chi_{dia} \quad (2.25)$$

wobei cb (conduction band) darauf hinweist, daß der Mittelwert von $\langle r^{-3} \rangle$ über den besetzten Teil des Leitungsbandes zu bilden ist.

Bislang wurde offensichtlich noch nicht versucht den sehr komplexen Ausdruck für K_{VV} (Gl. (2.22)) für ein Übergangsmetall auszuwerten. Da es mittlererweile gelungen ist, den entsprechenden Ausdruck für χ_{VV} zu berechnen (Oh et al. 1976, Yasui und Shimizu 1979), ist es sicherlich möglich, K_{VV} mittels Gl. (2.22) theoretisch zu ermitteln. Andererseits erscheinen die Beiträge zur orbi-

talen Knight-Verschiebung, die (in der Formulierung von Clogston et al. (1964a)) ein Integral über die Oberfläche der Wigner-Seitzzelle enthalten, viel zu kompliziert, als daß man sie zuverlässig berechnen könnte. Es läßt sich daher von vorn herein keine Aussage über deren Größe und Vorzeichen machen. Aus diesen Gründen mußte bei einer Interpretation von experimentell ermittelten Knight-Verschiebungen bislang immer angenommen werden, daß die beiden Näherungsformeln Gl. (2.24) und (2.25) eine ausreichende Abschätzung für die orbitalen Beiträge zur Knight-Verschiebung ermöglichen (Watson et al. 1971). In der Regel wurde dabei überdies der diamagnetische Beitrag K_{dia} gegenüber dem VanVleck-Beitrag vernachlässigt.

2.3 Indirekte Spin-Spin-Kopplung

Die indirekte Spin-Spin-Kopplung betrifft die Wechselwirkung der Kernmomente untereinander, die durch die Elektronen vermittelt wird. Wie bei der Kopplung 1. Ordnung des Kern- und des Elektronensystems (siehe oben), so resultiert auch aus diesem Kopplungsmechanismus 2. Ordnung ein statischer und ein dynamischer Effekt.

Die statische Kopplung der Kernmomente untereinander über die Elektronen erklärt sich dadurch, daß jeder Kern durch sein magnetisches Moment die räumliche Elektronenverteilung stört und sich diese Störung den andere Kernen mitteilt. Nimmt man nur die Fermikontaktwechselwirkung als Kopplungsmechanismus zwischen den Kernen und den Elektronen an, so kann die Kopplung zweier Kerne i und j im Abstand $|\vec{R}_{ij}| = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$ unter Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch

$$H_{ij} = J_{ij} (\vec{I}_i \cdot \vec{\sigma}(\vec{R}_i)) (\vec{I}_j \cdot \vec{\sigma}(\vec{R}_j)) \quad (2.26)$$

ausgedrückt werden, wobei

$$J_{ij} = \frac{1}{4} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left\{ \frac{f(E_{\vec{k}}) A_{kk',i} A_{k',k,j} \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_{ij}]}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'}} \right. \quad (2.27) \\ \left. + \text{kompl. konj.} \right\}$$

$$\text{mit } A_{\vec{k}\vec{k}',i} = 8\pi/3 \gamma_N \mu_B \phi_{\vec{k}}(\vec{R}_i) \phi_{\vec{k}'}(\vec{R}_j) \quad (2.28)$$

die Ruderman-Kittel-Kopplungskonstante (Ruderman und Kittel 1954) ist. Insgesamt führt diese statische Kopplung der Kerne bei Metallen in der Regel zu einer Verbreiterung der Resonanzlinie (siehe hierzu Winter 1971).

Da die Fermikontaktwechselwirkung mit zunehmender Ordnungszahl stärker wird, nimmt entsprechend auch der relative Anteil dieses indirekten Beitrages zur Linienbreite mit der Ordnungszahl zu. Während bei Ag ($Z=47$) der indirekte Beitrag zur Linienbreite etwa gleich dem auf Grund der direkten dipolaren Kopplung der Kerne ist, ist bei Tl ($Z=81$) der indirekte Beitrag viel größer als der direkte Beitrag (Narath 1967a).

Neben der Fermikontaktwechselwirkung tragen natürlich auch die anderen Kopplungsmechanismen von Gl. (2.1) und Kreuzterme aller Kopplungstypen untereinander zur indirekten Spin-Spin-Kopplung bei. Da, wie bereits erwähnt, auch die direkte Kopplung zur Linienbreite beiträgt, ist es daher nicht immer einfach die Kopplungskonstanten getrennt aus der Linienform eines Spektrums zu erhalten. Überwiegt jedoch der Fermikontaktbeitrag alle Beiträge der übrigen Kopplungstypen, so kann man unter Umständen die Ruderman-Kittel-Kopplungskonstante J_{12} auch aus der zeitlichen Entwicklung der transversalen Kernspinmagnetisierung bei einem T_2 -Experiment erhalten. Der Einfluß der indirekten Spin-Spin-Kopplung auf die transversale Magnetisierung der Kerne läßt sich einfach durch zwei aufeinanderfolgende spin-flip-Streuprozesse eines Elektrons an zwei Kernen erklären. Besaßen die Kerne vor den Streuprozessen entgegengesetzte Spinorientierungen, so sind sie auch danach entgegengesetzt orientiert. Insgesamt ändert sich also das Kernspinmoment nicht, d.h. die Spin-Gitterrelaxationszeit T_1 bleibt unbeeinflusst. Andererseits ändert sich die Phasenbeziehung der Kerne

untereinander, so daß die Spin-Spin-Relaxation beeinflußt wird. Nach Froidevaux und Weger (1964), zeigt die Echoamplitude als Funktion des zeitlichen Abstandes t zwischen zwei anregenden RF-Pulsen starke Oszillationen, wenn die Resonanzfrequenzen zweier benachbarter Kerne auf Grund einer inhomogenen Linienverbreiterung sich um mehr als J_{12}/h unterscheiden. Ist die direkte Spin-Spin-Kopplung schwächer als die indirekte, so besitzt die Modulation der Magnetisierungskurve die Periode $J_{12}t$. Auf diesem Wege konnte von Froidevaux und Weger die Nächstenachbarkoppelkonstante J_{12} von Pt ermittelt werden. Die inhomogene Linienverbreiterung des Spektrums wurde dabei durch Zulegieren von Au bzw. Ir erreicht. Auf die selbe Weise konnte auch von Herberg (1979) die Pt-Koppelkonstante in Pt-reichen AgPt-Legierungen bestimmt werden.

3 Auswertung quadrupolar gestörter NMR-Spektren

Eine genaue Bestimmung der Knight-Verschiebung aus einem experimentellen NMR-Spektrum wird in der Regel erheblich erschwert, wenn bei Kernen mit einem Kernspin I größer als $1/2$ zur magnetischen Dipolwechselwirkung die elektrische Quadrupolwechselwirkung hinzutritt. In einigen besonders günstigen Fällen konnte erreicht werden, daß sich diese Schwierigkeiten durch Anwendung der Magic-Angle-Sample-Spinning Technik (z.B. bei Al: Andrew et al. 1973) oder spezieller NMR-Pulsfolgen (z.B. Al, Be: Mehring und Raber 1973) unterdrücken ließen. Einen anderen Ausweg, um bei einem gleichzeitigen Auftreten von Quadrupol- und magnetischer Dipolwechselwirkung dennoch sowohl die

Knight-Verschiebungs- als auch die Quadrupolwechselwirkungsparameter zuverlässig bestimmen zu können, bietet die Verwendung von Einkristallen oder das Arbeiten bei sehr hohen Magnetfeldern. In der Regel ist man jedoch bei Metallen auf Pulverproben angewiesen und auf Magnetfeldstärken unterhalb etwa 130 kG beschränkt. Eine Möglichkeit auch aus Pulverspektren die Knight-Verschiebungs- und Quadrupolwechselwirkungsparameter relativ genau bestimmen zu können, bietet die theoretische Simulation von quadrupolar gestörten NMR-Spektren. Bei dieser Vorgehensweise werden die Parameter, die dem theoretischen Spektrum zugrunde liegen, solange variiert, bis eine optimale Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt wird.

Im folgenden Kapitel sollen kurz die Methoden erläutert werden, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden (Ebert et al. 1983a), um die bereits seit langem

bekannten Simulationstechniken zu verbessern. Einige Anwendungen der dabei entwickelten Rechnerprogramme finden sich im nächsten Kapitel. Darüberhinaus waren diese Programme in letzter Zeit Herrn Olliges (Olliges et al. 1985) zur Bestimmung der Quadrupolwechselwirkungsparameter des Bors in $\text{F}_3\text{BNH}(\text{CH}_3)_2$ und einiger weiterer verwandter Verbindungen aus ^{11}B -CW-NMR-Spektren nützlich.

3.1 Simulation von Feldspektren bei quadrupolar gestörter NMR mittels Störungstheorie

Bei gleichzeitigem Auftreten von magnetischer Dipol- und elektrischer Quadrupolwechselwirkung eines Kernes mit seiner Umgebung setzt sich der effektive Hamiltonoperator aus drei Termen zusammen

$$H = H_Z + H_Q + H_K \quad (3.1)$$

Dabei stehen H_Z , H_Q und H_K für die Zeemanwechselwirkung, die Kernquadrupolwechselwirkung bzw. für die Wechselwirkungen, die die Knight-Verschiebung hervorrufen. Im allgemeinen Falle einer völlig anisotropen Knight-Verschiebung und Kernquadrupolwechselwirkung hat man

$$H_Z = - \gamma_n \hbar \vec{I} \cdot \vec{B} \quad (3.2)$$

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \quad (3.3)$$

$$H_K = - \gamma_n \hbar \vec{I} \cdot \underline{\underline{K}} \cdot \vec{B} \quad (3.4)$$

Dabei bezeichnen x' , y' und z' die Achsen des Hauptachsensystems des elektrischen Feldgradienten- (EFG) Tensors $\underline{\underline{V}}$ ($V_{xy} = d^2V(\vec{r}=0)/dxdy$ u.s.w., wobei $V(\vec{r})$ das elektrostatische Potential am Ort $\vec{r}$ ist). Der EFG-Tensor wird, da seine Spur verschwindet, vollständig durch den Parameter $q=V_{z'z'}/e$ (e :Elementarladung) und den Asymmetrieparameter $\eta=(V_{x'x'}-V_{y'y'})/V_{z'z'}$ beschrieben. Die Komponenten des Knight-Verschiebungstensors $\underline{\underline{K}}$ werden ebenfalls auf die Achsen x' , y' und z' bezogen und im allgemeinen durch die

Parameter K_{iso} , K_{ax} und ϵ ausgedrückt (Barnes 1970)

$$K_{iso} = 1/3 (K_x + K_y + K_z) \quad (3.5)$$

$$K_{ax} = 2/3 (2 K_z - K_x - K_y) \quad (3.6)$$

$$\epsilon = (K_y - K_x) / K_{ax} \quad (3.7)$$

Die Größen $\vec{I}$ und Q schließlich, die in den Gleichungen (3.2-4) vorkommen, sind der Kernspinoperator und das Kernquadrupolmoment. Da q und Q mittels der NMR nicht getrennt bestimmt werden können, werden diese Größen zu der Quadrupolfrequenz $\nu_Q = 3e^2qQ/(2I(2I-1)h)$ zusammengefaßt. Diese Frequenz entspricht der niedrigsten Übergangsfrequenz, die bei reiner Kernquadrupolresonanz, d.h. im Falle $\vec{B}=0$, auftreten würde.

Eine Lösung zum Hamiltonoperator von Gl. (3.1) kann auf numerische Weise mittels eines Variationsverfahrens beliebig genau bestimmt werden (Abart et al. 1983). Im Falle daß die Quadrupolwechselwirkung klein gegenüber der Zeemanwechselwirkung ist, ist eine störungstheoretische Behandlung des Problems jedoch völlig ausreichend (Ebert et al. 1983a) und vor allem weitaus weniger aufwendig. Wird z.B. H_K in Gl. (3.1) durch Störungstheorie erster Ordnung und H_Q durch Störungstheorie dritter Ordnung berücksichtigt, so ergibt sich für die NMR-Übergangsfrequenz zweier benachbarter Kernspinniveaus

$$\nu(m \leftrightarrow m-1) = \nu_L(1+K) + Q_1 + Q_2/\nu_L + Q_3/\nu_L^2 \quad (3.8)$$

wobei $\nu_L = (\gamma_n/2\pi)B$ die Larmorfrequenz bezeichnet. Die Knight-Verschiebungs- und Quadrupolwechselwirkungsparame-

ter, K und Q_i in Gl. (3.8), hängen natürlich von der Orientierung des äußeren Feldes $\vec{B}$ bezüglich dem Hauptachsensystem des EFG-Tensors (ausgedrückt durch die Eulerwinkel θ und ϕ , Wigner 1959) ab und wurden unter anderen von Torgeson und Barnes (1975) und von Bray (1979) angegeben. In entsprechender Weise hängt natürlich auch die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{mm'}$ von den Eulerwinkeln ab. Eine Anwendung der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung zeigt, daß $P_{mm'}$ proportional zu $|\langle m | H' | m' \rangle|^2$ ist, wobei $H' = \gamma_N \hbar I_x B_1 \cos(2\pi\nu t)$ die zeitabhängige Störung auf Grund des eingestrahlten B_1 -Feldes mit der Frequenz ν ist (Pake 1956). Um die Abhängigkeit der $P_{mm'}$ von den Eulerwinkeln zu berücksichtigen, kann man die gestörten Zustände $|m\rangle$ mittels Störungstheorie durch die ungestörten Zustände $|m^0\rangle$ ausdrücken. Die Matrixelemente $\langle m^0 | H_Q | m'^0 \rangle$, die dabei auftreten, sind z.B. bei Cohen und Reif (1957) zu finden. In der Regel (siehe unten) reicht es jedoch völlig aus, die nullte Näherung für $P_{mm'}$ zu verwenden

$$P_{mm'} \sim I(I+1) - m(m-1) \quad \text{für } m-m'=\pm 1 \quad (3.9)$$

$$= 0 \quad \text{sonst}$$

Führt man ein NMR-Experiment an einem Einkristall bei konstanter Feldstärke durch, so hängt die Resonanzfrequenz entsprechend der Gl. (3.8) von der Orientierung des Kristalls zum äußeren Feld ab. Bei einer Pulverprobe sind nun alle verschiedenen relativen Orientierungen von Magnetfeld und Kristallachsensystem gleich wahrscheinlich, und man erhält daher bei einer Variation der

Senderfrequenz Pulverspektren, die bei halbzahligem Kernspin I aus der Zentrallinie (entsprechend dem Übergang $m_I = 1/2 \leftrightarrow -1/2$) und $2I$ Satelliten bestehen.

Beschränkt man sich bei der Entwicklung der Übergangsfrequenz in Gl. (3.8) nach ν_Q auf eine störungstheoretische Behandlung erster Ordnung, so ist es bei Vorliegen einer axialen Kristallsymmetrie noch möglich, analytische Ausdrücke für ein theoretisches Pulverspektrum zu gegebenen Knight-Verschiebungs- und Quadrupolwechselwirkungsparametern anzugeben (Siderer und Luz 1980, Beltrán-López und Jiménez 1982). Für anaxiale Kristallsymmetrie oder Quadrupolstörung höherer Ordnung war man jedoch bislang gezwungen, zur numerischen Integration die Histogramm-Methode zu verwenden. Dabei berechnet man mittels Gl. (3.8) zu vorgegebenen Knight-Verschiebungs- und Quadrupolwechselwirkungsparametern für eine große Zahl von repräsentativen Orientierungen θ und ϕ die zugehörigen Übergangsfrequenzen. Das theoretische Spektrum erhält man dadurch, daß man den relevanten Frequenzbereich in ein feines Raster unterteilt und für die einzelnen Frequenzintervalle die Übergangswahrscheinlichkeiten derjenigen Übergänge aufsummiert, deren Übergangsfrequenz in diesen Intervallen liegen. Die Intensität für die Mittenfrequenz des Intervalls wird schließlich durch die aufaddierten Übergangswahrscheinlichkeiten angenähert. Da man auf diese Weise nur Frequenzspektren erhält, die meisten experimentellen Spektren wegen der großen Linienbreite in Festkörpern jedoch in der Regel Feldspektren sind, mußten die so erhaltenen Frequenzspektren bislang (abgesehen von Abart et al. 1983) durch mehr oder weniger zu rechtferti-

gende Methoden in Feldspektren transformiert werden (Abart et al. 1982, von Meerwall 1977), um einen Vergleich mit dem Experiment zu ermöglichen.

Um diese Fehlerquelle bei der Bestimmung der Knight-Verschiebungs- und Quadrupolwechselwirkungsparameter auszuschließen, kann man Gl. (3.8) dazu verwenden um zu fest vorgegebener Senderfrequenz ν_{fest} und vorgegebenen Eulerwinkeln die entsprechende Larmorfrequenz bzw. die Resonanzfeldstärke B zu bestimmen. Auf diese Weise ist es nun möglich Feld-Histogramme direkt zu erstellen und damit theoretische Feldspektren zu erhalten, ohne eine Transformation von der Frequenz- in die Felddomäne durchführen zu müssen. In Abb. 3.1 ist ein auf diese Weise erhaltenes Feldspektrum (durchgezogene Linie) für einen axialen EFG- und Knight-Verschiebungstensor und einen Kernspin $I=5/2$ dargestellt. Bei der Berechnung dieses Spektrums wurde eine störungstheoretische Entwicklung in ν_Q bis zur dritten Ordnung verwendet und die Übergangswahrscheinlichkeiten $P_{mm'}$ durch Gl. (3.9) genähert. Das zweite Spektrum (gestrichelte Linie) in Abb. 3.1 wurde durch eine exakte Lösung des Hamiltonoperators in Gl. (3.1) erhalten, wobei jedoch der Winkelabhängigkeit der $P_{mm'}$ Rechnung getragen wurde. Wie man sieht, stimmen die relativen Intensitäten der beiden Spektren durchaus überein, was die Näherung von $P_{mm'}$ durch Gl. (3.9) rechtfertigt.

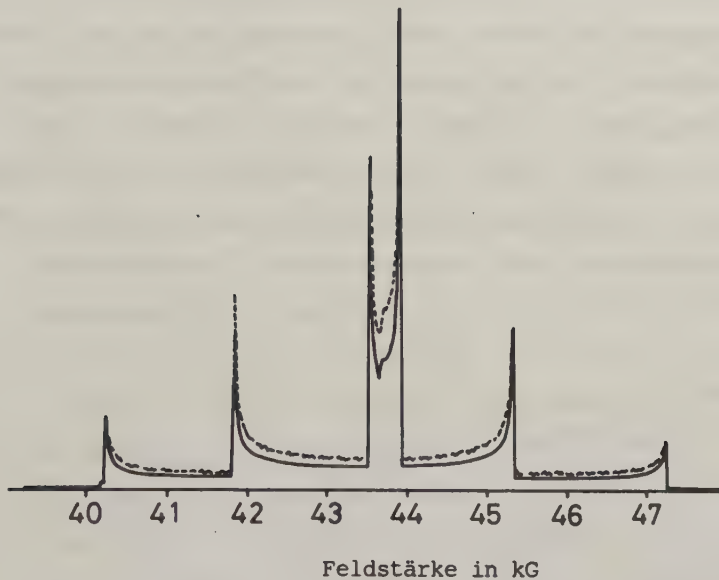


Abb. 3.1 Feldspektren für einen Kern mit $I=5/2$ bei axialer Kristallsymmetrie:

$\nu_{\text{fest}} = 10,51 \text{ MHz}$; $\gamma_n = 0,2400 \text{ MHz/kG}$;

$\nu_Q = 0,85 \text{ MHz}$; $\eta = 0$; $K_x = K_y = K_z = 0,3 \%$

— störungstheoretische Lösung, Histogramm

- - - exakte Lösung, Histogramm

Wesentlich wichtiger ist jedoch die gute Übereinstimmung der auftretenden Singularitäten und Stufen der beiden Spektren. Für die, den beiden Spektren zugrundeliegenden Parameter, scheint daher Störungstheorie dritter Ordnung vollkommen ausreichend zu sein. Bei einem Vergleich der berechneten Resonanzfeldstärken ergab sich, daß der Unterschied zwischen der exakten Lösung und der störungstheoretischen Behandlung dritter Ordnung bis zu einem

Verhältnis des Wechselwirkungsparameters D und der Magnetfeldstärke B von 0.05 zu vernachlässigen ist, wobei $D = e^2 q Q / 4 \pi \gamma_n I(2I-1)$ ein Maß für die Stärke der Quadrupolwechselwirkung ist. Bei den Spektren in Abb. 3.1 und 3.3 (siehe unten) ergab sich insbesondere, daß sich bei beiden Spektren die Positionen der Singularitäten, Stufen und Schultern sich um weniger als 0.1 G unterschieden.

3.2 Dreiecks-Intergrations-Methode

Das 'Rauschen' eines mittels der Histogramm-Methode berechneten Spektrums hängt wesentlich von der Anzahl der verwendeten Orientierungen θ und ϕ ab. Dies gilt insbesondere bei anaxialen Spektren (Narita et al. 1966). Um diesen Nachteil der Histogramm-Methode zu vermeiden, wurde ein Verfahren entwickelt, das es gestattet, die Zustandsdichte einer Größe zu berechnen, die von zwei unabhängigen Variablen abhängt, und damit direkt zur Berechnung von NMR-Pulverspektren angewandt werden kann. Bei dem unten näher erläuterten Verfahren handelt es sich um eine zweidimensionale Version der sogenannten Tetraeder-Methode, die unabhängig von Lehmann und Taut (1972) und von Jepsen und Andersen (1971) zur Berechnung der elektronischen Zustandsdichte in Festkörpern entwickelt wurde.

Die relative Intensität $I(B)$ eines Pulverspektrums bei einem Feld B ist proportional zu

$$\frac{d}{dB} \sum_m \int_{B(\theta, \phi) \leq B} P_m(\theta, \phi) \sin\theta \, d\theta \, d\phi \quad (3.10)$$

wobei über alle Übergänge $m \rightarrow m-1$ mit der Übergangswahrscheinlichkeit $P_m(\theta, \phi)$ summiert wird. Die Integration über θ und ϕ erstreckt sich über den ganzen Bereich für den die entsprechende Resonanzfeldstärke $B(\theta, \phi)$ unterhalb von B liegt. Nach Einführung der neuen Variablen $\mu = \cos(\theta)$ und dem Vektor $\vec{k} = (\mu, \phi)$ wird nun der Integrationsbereich in Gl. (3.10) in Dreiecke beliebiger Gestalt und Fläche eingeteilt:

$$\frac{d}{dB} \sum_m \sum_i \int_{\substack{\text{Dreieck } i \\ B(\vec{k}) \leq B}} P_m(\vec{k}) d\mu d\phi \quad (3.11)$$

wobei die Dreiecke den ganzen Integrationsbereich überdecken und sich nicht überlappen. Um die Beiträge der einzelnen Dreiecke zu erhalten, werden die Ausdrücke in Gl. (3.11) in Linienintegrale umgeformt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dB} \int_{\substack{\text{Dreieck } i \\ B(\vec{k}) \leq B}} P_m(\vec{k}) d\mu d\phi \quad (3.12) \\ = \int_{\substack{\text{Dreieck } i \\ B(\vec{k})=B}} \frac{P_m(\vec{k})}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} B|} ds \end{aligned}$$

Hierbei ist $\vec{\nabla}_{\vec{k}} B$ der Gradient des Resonanzfeldes $B(\vec{k})$ und ds ist ein Linienelement in der $\vec{k}$ -Ebene. Die einzige Annahme, die nun bei dem vorgeschlagenen Integrationsverfahren gemacht werden muß, ist die, daß sich sowohl die Fläche $B(\vec{k})$ als auch die Fläche $P_m(\vec{k})$, sich innerhalb des Bereichs der einzelnen Dreiecke mit ausreichender Genauigkeit linear approximieren lassen. Unter dieser Voraussetzung, die natürlich um so besser erfüllt ist, je kleiner man die Dreiecke wählt, kann man eine exakte Lösung für die Linienintegrale in Gl. (3.12) angeben.

Bezeichnen $\vec{k}_0$, $\vec{k}_1$ und $\vec{k}_2$ die Lagen der Ecken eines Dreieckes und B_0 , B_1 und B_2 (mit $B_0 \leq B_1 \leq B_2$) die entsprechenden Werte von $B(\vec{k})$, so läßt sich $B(\vec{k})$ für $\vec{k}$ -Werte

innerhalb des Dreiecks durch Interpolation bestimmen:

$$B(\vec{k}) = B_0 + \vec{\nabla}_{\vec{k}} B \cdot \vec{k} \quad (3.13)$$

$$\vec{\nabla}_{\vec{k}} B = (\Delta B_1(\phi_2, -\mu_2) + \Delta B_2(-\phi_1, \mu_1)) / a \quad (3.14)$$

wobei $\vec{k}_0=0$ gesetzt wurde. Die Größe $a = (\mu_1\phi_2 - \phi_1\mu_2)$ ist gleich zweimal der Fläche des Dreiecks und ΔB_i ($i=1,2$) steht für $B_i - B_0$.

Für die Übergangswahrscheinlichkeiten $P_m(\vec{k})$ ergeben sich völlig analoge Ausdrücke, wie für $B(\vec{k})$ (Gl. (3.13-14)) das Linienintegral in Gl. (3.12) läßt sich daher in zwei Anteile zerlegen

$$\begin{aligned} \int \frac{P_m(\vec{k})}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} B|} ds \\ = \int \frac{P_{m,0}}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} B|} ds + \int \frac{\vec{\nabla}_{\vec{k}} P_m \cdot \vec{k}}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} B|} ds \end{aligned} \quad (3.15)$$

Da $\vec{\nabla}_{\vec{k}} B$ innerhalb eines Dreiecks konstant ist, ergibt sich für das erste Integral auf der rechten Seite von Gl. (3.15)

$$i_1 = P_{m,0} \frac{|\vec{s}(B)|}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} B|} \quad (3.16)$$

wobei $|\vec{s}(B)|$ die Länge des Geradenstücks mit $B(\vec{k})=B$ innerhalb des Dreiecks ist. Wie man in Abb. 3.2 sehen kann, ist $\vec{s}(B)$ davon abhängig, ob $\Delta B=B-B_0$ zwischen 0 und ΔB_1 oder zwischen ΔB_1 und ΔB_2 liegt:

(3.17)

$$\vec{s}(B) = \Delta B \left(\frac{\vec{k}_1}{\Delta B_1} - \frac{\vec{k}_2}{\Delta B_2} \right) \quad \text{für } 0 \leq \Delta B \leq \Delta B_1$$

$$\vec{s}(B) = \frac{B_2 - B}{B_2 - B_1} \Delta B_1 \left(\frac{\vec{k}_1}{\Delta B_1} - \frac{\vec{k}_2}{\Delta B_2} \right) \quad \text{für } \Delta B_1 \leq \Delta B \leq \Delta B_2$$

$$\vec{s}(B) = 0 \quad \text{sonst}$$

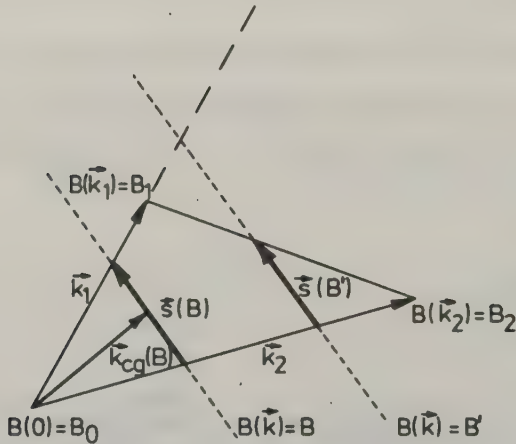


Abb. 3.2 Integrationsbereiche in der $\vec{k}$ -Ebene für die Integrale in den Gleichungen (3.12) und (3.15). $\vec{k}_0$, $\vec{k}_1$ und $\vec{k}_2$ sind so gewählt, daß $B_0 \leq B_1 \leq B_2$ und $\vec{k}_0 = 0$ gilt.

Mit diesem Ergebnis läßt sich i_1 wie folgt schreiben

$$\begin{aligned}
 i_1 &= P_{m,0} \left| a \right| \frac{B - B_0}{(B_1 - B_0)(B_2 - B_0)} && \text{für } 0 \leq \Delta B \leq \Delta B_1 \\
 i_1 &= P_{m,0} \left| a \right| \frac{B_2 - B}{(B_2 - B_1)(B_2 - B_0)} && \text{für } \Delta B_1 \leq \Delta B \leq \Delta B_2 \\
 i_1 &= 0 && \text{sonst}
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

Von Gl. (3.18) sieht man, daß i_1 nicht explizit von den Positionen der Ecken des Dreiecks abhängt und linear von B abhängig ist. Da $\vec{v}_{\vec{k}}^{\text{P}_m}$ innerhalb eines Dreiecks ebenfalls konstant ist, folgt für das zweite Integral auf der rechten Seite von Gl. (3.15)

$$i_2 = \frac{|\vec{s}(B)|}{|\vec{v}_{\vec{k}}^{\text{P}_m}|} \vec{v}_{\vec{k}}^{\text{P}_m} \cdot \vec{k}_{\text{sp}}(B) \tag{3.19}$$

wobei $\vec{k}_{\text{sp}}(B)$ die Lage des Schwerpunktes des Geradenstücks mit $B(\vec{k})=B$ innerhalb des Dreiecks angibt

$$\vec{k}_{\text{sp}}(B) = \frac{\Delta B}{\Delta B_2} \vec{k}_2 + \frac{1}{2} \vec{s}(B) \tag{3.20}$$

Für eine Anwendung des oben beschriebenen Integrationsverfahrens spielt es natürlich keine Rolle, auf welche Weise die Übergangswahrscheinlichkeiten $P_m(\vec{k})$ und Resonanzfeldstärken $B(\vec{k})$ ermittelt wurden. Abb. 3.3 zeigt das Beispiel zweier Pulverspektren für einen anaxialen EFG-Tensor. Das erste (gestrichelte Linie) wurde mittels der Histogramm-Methode und einer exakten Lösung des Hamiltonoperators (Gl. (3.1)) erhalten, wobei 128×128

Punkte in der $\vec{k}$ -Ebene verwendet wurden, und eine Rechenzeit von etwa 2000 s verbraucht wurde. Das zweite Spektrum in Abb. 3.3 (durchgezogene Linie) wurde mittels Störungstheorie (siehe Kap. 3.1) und der Dreiecksintegrationsmethode erhalten.

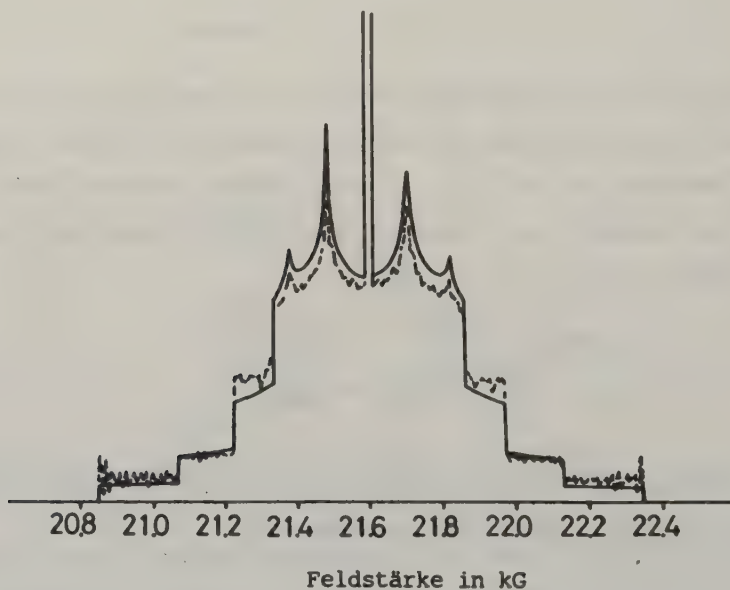


Abb. 3.3 Feldspektrum für einen Kern mit $I=5/2$ bei anaxialer Kristallsymmetrie.

$$\nu_{\text{fest}} = 24,0 \text{ MHz}; \gamma_n = 1,1094 \text{ MHz/kG}$$

$$\nu_Q = 0,4202 \text{ MHz}; \eta = 0,413; K_x = 0,159\%; K_y = 0,153\%; K_z = 0,148\%$$

— störungstheoretische Lösung, Dreiecksmethode

- - - exakte Lösung, Histogramm

Zur Vereinfachung der Rechnung wurde hierbei eine von den Winkeln θ und ϕ unabhängige Übergangswahrscheinlichkeit für die einzelnen Satelliten (Gl. (3.9)) angenommen, wodurch das Integral i_2 auf der rechten Seite von Gl. (3.15) verschwindet. Obwohl nur 70×70 $\vec{k}$ -Punkte für das zweite Spektrum verwendet wurden, tritt, im Gegensatz zum ersten Spektrum, kein Rauschen im Spektrum auf. Darüber hinaus sieht man auch hier deutlich, daß alle Stufen, Schultern und Singularitäten der beiden Spektren übereinstimmen. Im Gegensatz zur Histogrammmethode besteht bei der Dreiecksmethode keine Notwendigkeit, eine große Anzahl von $\vec{k}$ -Punkten zu verwenden, um das Rauschen in einem berechneten Pulverspektrum zu unterdrücken. Die untere Grenze für die Anzahl der zu verwendenden $\vec{k}$ -Punkte bei der Dreiecksmethode ist, wie bei der Histogrammmethode auch, durch das Maximum der Fläche $B(\vec{k})$ der Zentrallinie gegeben (Narita et al. 1966). D.h.: Werden zu wenige $\vec{k}$ -Punkte verwendet, so verschiebt sich die Position einer der Singularitäten der Zentrallinie in Richtung der anderen. Die Lage der übrigen Singularitäten, der Schultern und der Stufen hängt jedoch nicht von der Anzahl der $\vec{k}$ -Punkte ab.

Die Gesamtrechnzeit bei einer Anwendung der Dreiecksmethode steigt gegenüber der Histogrammmethode geringfügig an, wenn man von der selben Anzahl der $\vec{k}$ -Punkte ausgeht. So wurde z.B. für die Berechnung des zweiten Spektrums eine Rechenzeit von etwa 4 sec benötigt, während man bei Verwendung der Histogrammmethode nur etwa 3 sec benötigen würde. Wie man jedoch deutlich am ersten Spektrum in Abb. 3.3 sieht, wird dieser Nachteil dadurch

aufgewogen, daß bei Verwendung der Histogrammmethode weitaus mehr $\vec{k}$ -Punkte benötigt werden, um ein Rauschen im Spektrum zu unterdrücken.

4 NMR-Messungen an reinem Ti, an Cu in amorphem CuZr und CuTi, sowie an Ag in AgPd und AgPt

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der durchgeführten NMR-Messungen vorgestellt und diskutiert werden. Sämtliche Messungen wurden an einem modifizierten BRUKER-NMR-Spektrometer des Typs SXP 4-100 ausgeführt. Eine detaillierte Beschreibung des Spektrometers ist u. a. bei Socher (1980) und bei Abart (1982) zu finden. Bei den T_1 -Messungen an Cu in amorphem CuZr bzw. CuTi konnte erstmals das von Herrn Socher (1985) in jüngster Zeit entwickelte T_1 -Programm verwendet werden, das einen automatischen, Rechner-gesteuerten Ablauf der Messung ermöglicht.

4.1 NMR-Messungen an reinem Ti

Die Isotope der drei hcp Übergangsmetalle Ti, Zr und Hf, die der NMR zugänglich sind, besitzen alle ein relativ kleines gyromagnetisches Verhältnis und gleichzeitig ein großes Quadrupolmoment. Aus diesem Grunde war es bislang nicht möglich, die Resonanz von ^{177}Hf in reinem Hf zu finden, und auch die Resonanz von ^{91}Zr in reinem Zr konnte erst 1975 von Hioki et al. (1975) nachgewiesen werden. Andererseits wurde Ti in reinem Ti bereits 1967 von Narath (1967b) erfolgreich untersucht. Unglücklicherweise besitzen die beiden der NMR zugänglichen Ti-Isotope, ^{47}Ti bzw. ^{49}Ti , jedoch nahezu identische gyromagnetische Verhältnisse und einen Kernspin von $I=5/2$ bzw. $7/2$, was wegen des großen Quadrupolmomentes der beiden Isotope (siehe Tab. 4.1) zu einem sehr breiten, komplexen Spektrum führt.

Tab. 4.1

	^{47}Ti	^{49}Ti
Natürliche Häufigkeit	7,28	5,51 %
Kernspin I	5/2	7/2
Kernquadrupolmoment Q	$0,29 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,01 \cdot 10^{-24} \text{cm}^2 (*)$
Gyromagn. Verhältnis γ_n	0,24000	0,24005 MHz/kg

(*) Channappa und Pendlebury (1965)

Auf Grund apparativer Schwierigkeiten, oder was wahrscheinlicher ist, wegen Gitterfehlern der verwendeten Proben, war es Narath (1967b) nicht möglich, die einzelnen Satelliten des Ti-Spektrums aufzulösen. Aus diesem Grund konnte von ihm nur eine grobe Abschätzung für die Knight-Verschiebungs- und Quadrupolwechselwirkungsparameter durchgeführt werden.

Zielsetzung der an reinem Ti durchgeführten NMR-Untersuchungen (Ebert et al. 1986a) war es daher, einerseits die Knight-Verschiebungs- und Quadrupolwechselwirkungsparameter genauer zu bestimmen als dies Narath möglich war, und zum anderen, um abzuschätzen, ob es möglich ist, die Ti-Resonanz auch in amorphen binären Ti-Legierungen zu beobachten. Letztere sind im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogrammes 'Metallische Gläser', an dem der Arbeitskreis mitwirkt, zur NMR-spektroskopischen Untersuchung vorgesehen.

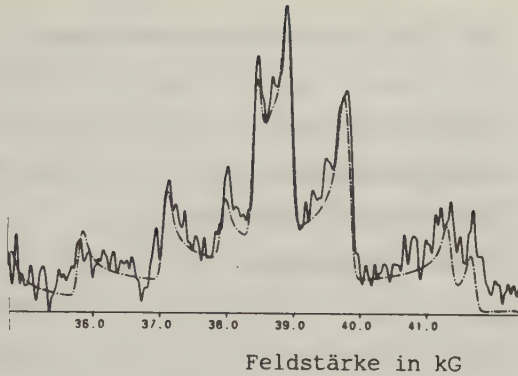
4.1.1 Experimentelle Ergebnisse

Sämtliche NMR-Messungen an pulverförmigen Proben (Fa. Krupp Schmiede, Essen) wurden bei 4,2 K durchgeführt. Die experimentellen Spin-Echo-Profile, die in Abb. 4.1a-c dargestellt sind (durchgezogene Linie), wurden mit unterschiedlichen Festfrequenzen in einem Feldbereich zwischen 40 und 50 kG aufgenommen. Mit Hilfe der im letzten Kapitel beschriebenen Simulationsverfahren war es verhältnismäßig einfach, durch einen Vergleich von theoretischen und experimentellen Spektren die beobachteten Satelliten dem ^{47}Ti - bzw. dem ^{49}Ti -Isotop zuzuordnen. Die theoretischen Spektren wurden dazu aus einer Überlagerung der verbreiterten Pulverspektren von ^{47}Ti und ^{49}Ti gebildet, wobei beide Einzelspektren entsprechend der natürlichen Häufigkeit des jeweiligen Isotops gewichtet wurden. Wie man in den Abb. 4.1a-c sehen kann, stimmen die theoretischen Spektren recht gut mit den experimentellen überein. Da diese Übereinstimmung ziemlich empfindlich von der Wahl der bei der Berechnung der theoretischen Spektren zugrunde gelegten Parameter abhängt, war es möglich, die Knight-Verschiebungs- und Quadrupolwechselwirkungsparameter sehr zuverlässig zu bestimmen (siehe Tab. 4.2).

Wie der Abb. 4.2, in der die berechneten Pulverspektren von ^{47}Ti und ^{49}Ti getrennt dargestellt sind, zu entnehmen ist, fallen, zumindest bei bestimmten Festfrequenzen, einige der Satelliten der beiden Ti-Isotope zusammen.

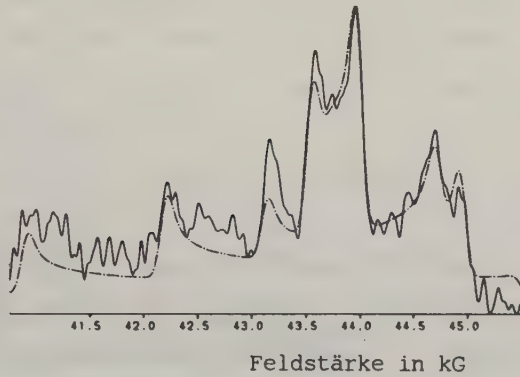
(a)

$$\nu_{\text{fest}} = 9,285 \text{ MHz}$$



(b)

$$\nu_{\text{fest}} = 10,511 \text{ MHz}$$



(c)

$$\nu_{\text{fest}} = 10,633 \text{ MHz}$$

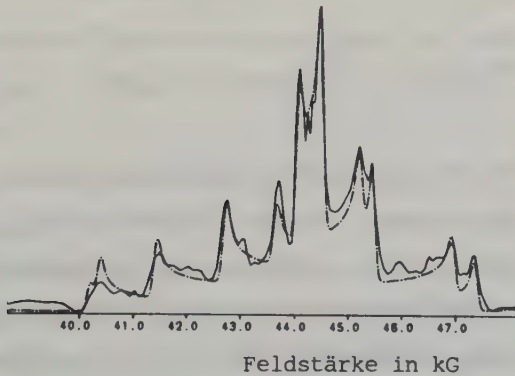


Abb. 4.1 Spin-Echo-Profilaufnahmen von ^{47}Ti und ^{49}Ti in hcp Ti bei 4,2 K zusammen mit den berechneten Spektren.
(— Experiment, ---- Simulation)

Tab. 4.2 Experimentelle Ergebnisse

	^{47}Ti	^{49}Ti
Asymmetrieparameter η	0,0	0,0
Quadrupolfrequenz ν_Q	$1,72 \pm 0,08$	$0,67 \pm 0,03$ MHz
Elektrischer Feldgradient V_{zz}	$1,62 \pm 0,08$	10^{17}V/cm^2
Knight-Verschiebung		
K_{iso}	$0,21 \pm 0,02$ %	
K_{ax}	$0,01 \pm 0,02$ %	

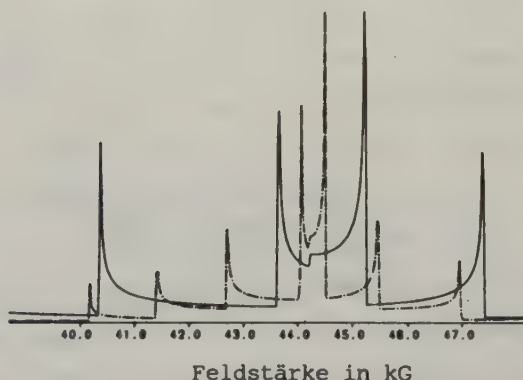


Abb 4.2 Theoretische Pulverspektren für ^{47}Ti (—) und ^{49}Ti (----) bei einer Frequenz von $\nu_{\text{fest}} = 10,633$ MHz.

Aus diesem Grunde ist es auch verständlich, daß in den Abb. 4.1a-c weniger als die zu erwartende Anzahl von Satelliten zu erkennen sind. Besonders auffallend in Abb. 4.2 ist jedoch die sehr starke Aufspaltung der Zentrallinien, insbesondere für ^{47}Ti . In amorphen Legierungen, bei denen Quadrupolwechselwirkungsparameter von Atomplatz zu Atomplatz variieren, führt dies natürlich auf eine extrem breite, strukturlose NMR-Linie geringer Intensität (vgl. Kap.4.2). Mit ziemlicher Sicherheit ist dies als Grund

dafür zu sehen, daß die Ti-Resonanz in amorphem CuTi bislang von uns noch nicht gefunden werden konnte. Eine entsprechende Verbreiterung der NMR-Linie tritt natürlich auch bei reinem Ti auf, wenn die Quadrupolwechselwirkungsparameter auf Grund von Gitterfehlern von Gitterplatz zu Gitterplatz variieren. Wie aus den Spektren in Abb. 4.1a-c zu schließen ist, würde dies natürlich eine zuverlässige Bestimmung der Knight-Verschiebungs- und Quadrupolwechselwirkungsparameter unmöglich machen. Vermutlich ist dies auch die Ursache für die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der Tab. 4.2 und den von Narath (1967b) angegebenen Werten:

$$\nu_Q(^{47}\text{Ti})=1,16\text{MHz}, \nu_Q(^{49}\text{Ti})=0,55\text{MHz}, K_{\text{iso}}=+0,4\pm 0,2\%.$$

Wie bereits erwähnt, lassen sich weder Q noch q allein aus einem quadrupolar gestörten NMR-Spektrum bestimmen, sondern nur die Quadrupolfrequenz ν_Q . Nimmt man an, daß der elektrische Feldgradient $V=eq$ für die beiden Isotope ^{47}Ti und ^{49}Ti derselbe ist, so läßt sich aus dem Verhältnis der aus der Messung ermittelten Quadrupolfrequenzen $\nu_Q(^{47}\text{Ti})$ und $\nu_Q(^{49}\text{Ti})$ das entsprechende Verhältnis der Quadrupolmomente $Q(^{47}\text{Ti})$ und $Q(^{49}\text{Ti})$ zu 1,22 bestimmen. Dieses Ergebnis ist in recht guter Übereinstimmung mit dem Wert 1,21, der sich aus den von Channappa und Pendlebury (1965) aus Atomstrahlexperimenten ermittelten Quadrupolmomenten der beiden Isotope ergibt (Tab. 4.1). Mit Hilfe der Angaben für $Q(^{47}\text{Ti})$ und $Q(^{49}\text{Ti})$ aus Tab. 4.1 ergibt sich schließlich für den elektrischen Feldgradienten von hcp Ti bei 4,2 K ein Wert von $1,62 \cdot 10^{17} \text{V/cm}^2$.

4.1.2 Diskussion

Die aus den experimentellen Spektren ermittelte Knight-Verschiebung von Ti (Tab. 4.2) ist anisotrop und besitzt eine positive Komponente K_{iso} . Zur Interpretation dieser Ergebnisse wurden die verschiedenen Beiträge zur Knight-Verschiebung von Ti mit Hilfe der in Kapitel 2. angegebenen Beziehungen abgeschätzt. Die dazu benötigten symmetrieraufgelösten Zustandsdichten an der Fermikante wurden zwei Arbeiten von Asada und Terakura (1982,1983) entnommen und sind in Tab. 4.3 zusammengestellt.

Tab. 4.3 Partielle Zustandsdichte $n_F^i(E_F)$ ($i=s,p,d$) an der Fermikante in Vielfachen von $(Ry \cdot spin \cdot orb)^{-1}$ für die verschiedenen Darstellungen Γ bei lokaler D_{3h} Symmetrie zusammen mit den zugehörigen Basisfunktionen Y_{l,m_l} (Kugelflächenfunktionen) sowie die Hyperfeinfelder in Vielfachen von 10^6 G (Asada und Terakura 1982).

$n_A^s(E_F)$	0,068	$Y_{0,0}$
$n_E^p(E_F)$	0,299	$Y_{1,-1} \quad Y_{1,+1}$
$n_A^p(E_F)$	0,522	$Y_{1,0}$
$n_E^d(E_F)$	0,950	$Y_{2,-1} \quad Y_{2,+1}$
$n_E^d(E_F)$	0,996	$Y_{2,-2} \quad Y_{2,+2}$
$n_A^d(E_F)$	1,388	$Y_{2,0}$
B_F^{dir}	5,193	
$B_F^{cp,d}$	-0,123	
B_{orb}^p	0,916	
B_{orb}^d	0,210	
B_{VV}^d	0,179	

Für das Polarisationshyperfeinfeld B_F^{ind} wurde das von diesen Autoren angegebene Hyperfeinfeld $B_F^{\text{cp,d}}$ übernommen. Obwohl $B_F^{\text{cp,d}}$ nur Beiträge der d-Leitungselektronen zur Corepolarisation enthält, ist die Verwendung von $B_F^{\text{cp,d}}$ statt B_F^{ind} im Falle von Ti sicher gerechtfertigt, da die Zustandsdichte von Ti an der Fermikante vorwiegend d-Charakter besitzt. Um den VanVleck-Beitrag zur Knight-Verschiebung abzuschätzen, wurde die Näherungsformel von Clogston et al. (1964a) (Gl. (2.24)) verwendet. Der dafür benötigte Wert für den VanVleck-Paramagnetismus χ_{VV} wurde einer Arbeit von Collings und Ho (1971) entnommen. In dieser Arbeit wurde die Winkelabhängigkeit von χ_{VV} an einem Einkristall untersucht, so daß damit auch eine Abschätzung des axialen Anteils von K_{VV} möglich wurde. Das zu K_{VV} gehörige Hyperfeinfeld B_{VV}^{d} unterscheidet sich ebenfalls etwas von dem von Asada und Terakura angegebenen Hyperfeinfeld $B_{\text{orb}}^{\text{d}}$, da B_{VV}^{d} im Gegensatz zu $B_{\text{orb}}^{\text{d}}$ eine Mittelung von $\langle r^{-3} \rangle_{\text{d}}$ über den besetzten Teil des Leitungsbandes beinhaltet. Da $\langle r^{-3} \rangle_{\text{d}}$ mit ansteigender Energie zunimmt, wurde B_{VV}^{d} durch $0,85 \cdot B_{\text{orb}}^{\text{d}}$ (Asada et al. 1981) genähert. Das Austausch-Korrelationsintegral I schließlich, das zur Bestimmung des Stonerverstärkungsfaktors S benötigt wird, wurde von Janak (1977) übernommen. Da kein Wert für hcp Ti in der Literatur zu finden war, mußte der Wert für fcc Ti verwendet werden. Dies sollte jedoch zu keinem großen Fehler führen, da I kaum von der Kristallstruktur abhängt (Janak 1977) und S einen relativ kleinen Wert besitzt.

Die resultierenden Beiträge zu K_{iso} und K_{ax} , die sich auf diese Weise ergaben, sind in Tab. 4.4 zusammengefaßt.

Tab. 4.4 Theoretische Abschätzungen für die verschiedenen Beiträge zur Knight-Verschiebung (in %).

$$K_{\text{iso}} = K_{\text{F}}^{\text{dir}} + K_{\text{F}}^{\text{cp,d}} + K_{\text{VV,iso}}$$

$$K_{\text{ax}} = K_{\text{dip}} + K_{\text{VV,ax}}$$

$K_{\text{F}}^{\text{dir}}$	0,044
$K_{\text{F}}^{\text{cp,d}}$	-0,100
K_{dip}	0,013
$K_{\text{VV,iso}}$	0,401
$K_{\text{VV,ax}}$	0,030
K_{iso}	0,345
K_{ax}	0,043

Wie man sieht, ist der Corepolarisations-Beitrag $K_{\text{F}}^{\text{cp,d}}$ der einzig negative Beitrag zur isotropen Knight-Verschiebung K_{iso} und ist etwa zweimal so groß wie der direkte Beitrag $K_{\text{F}}^{\text{dir}}$. Der VanVleck-Beitrag K_{VV} ist jedoch der weitaus größte Anteil von K_{iso} und bestimmt daher seine Größenordnung und sein Vorzeichen. Diese Situation ist durchaus typisch für Elemente zu Beginn oder der Mitte einer Übergangsmetallreihe und ist vollkommen analog zum Fall der magnetischen Suszeptibilität, bei der der VanVleck-Beitrag alle anderen Beiträge übertreffen kann. Obwohl die experimentell bestimmte isotrope Knight-Verschiebung durch diese Abschätzung durchaus vernünftig wiedergegeben wird, so ist doch nicht zu übersehen, daß

der theoretische Schätzwert deutlich über dem experimentellen Wert liegt. Unter den verschiedenen Näherungen, die in die obige Abschätzung eingegangen sind, ist die Aufspaltung des VanVleck-Beitrages zur Knight-Verschiebung in ein Produkt von VanVleck-Suszeptibilität und Hyperfeinfeld sicher die schwerwiegenste. Da K_{VV} alle anderen Beiträge zu K_{iso} übertrifft, ist zu erwarten, daß diese Näherung einen großen Einfluß auf die theoretische Abschätzung der Knight-Verschiebung haben wird. Aus diesem Grunde läßt sich schließen, daß diese Zerlegung nur eine recht grobe Näherung für den exakten Ausdruck für K_{VV} darstellt. Diese Schlußfolgerung wird auch durch die Abschätzung für die axiale Komponente der Knight-Verschiebung unterstützt. Trotz des relativ großen Fehlers des experimentellen Wertes für K_{ax} , ist es ganz offensichtlich, daß auch hier der theoretische Schätzwert deutlich über dem experimentellen Wert liegt. Anders als bei K_{iso} , tragen nun jedoch nur K_{VV} und K_{dip} zu K_{ax} bei. Diese Tatsache führt daher ebenfalls zu dem Schluß, daß der Produktansatz für K_{VV} die Hauptursache für die Diskrepanz zwischen den experimentellen Werten für K_{iso} und K_{ax} und den entsprechenden theoretischen Schätzwerten bildet.

4.2 NMR-Messungen an Cu in amorphem CuZr und CuTi

Nach wie vor ist das Problem der strukturellen und chemischen Nahordnung, aber auch der elektronischen Struktur amorpher Legierungen eine vieldiskutierte Frage (siehe z.B. Proceedings of the 5th international conference on rapidly quenched metals, Würzburg, 1984). Mit Hilfe der NMR konnten in der Vergangenheit zu diesen Problemstellungen bereits sehr nützliche Informationen gewonnen werden. Bislang standen jedoch meist Systeme des Typs Übergangsmetall-Metalloid im Vordergrund (Durand 1981). Im folgenden werden die Ergebnisse, die sich bei einer Untersuchung der Cu-Resonanz in den amorphen Übergangsmetall-Übergangsmetallegierungen CuZr und CuTi (Ebert et al. 1984c) ergaben, vorgestellt.

4.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Von den beiden Systemen CuZr und CuTi wurden jeweils drei amorphe Legierungen unterschiedlicher Konzentration bei verschiedenen Festfrequenzen untersucht. Die dabei verwendeten Proben waren mit dem sogenannten melt-spinning-Verfahren (siehe z.B. Abart 1982) hergestellt worden und wurden freundlicherweise von Prof. H.-J. Güntherodt zur Verfügung gestellt. Die bei 52,907 MHz aufgenommenen Spin-Echo-Profile von Cu in CuZr sind in Abb. 4.3 zu sehen. Wegen der starken quadrupolaren Wechselwirkung von Cu, die in amorphen Legierungen von Cu-Platz zu Cu-Platz unterschiedlich ist, sind die Spektren sehr stark verbreitert, so daß in Abb. 4.3 nur die Zentrallinie zu erkennen ist.

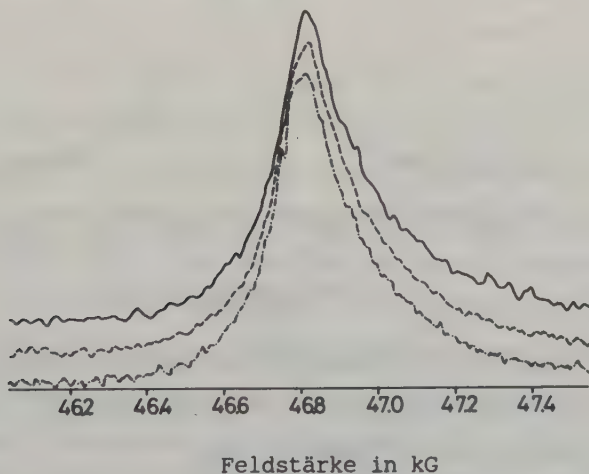


Abb 4.3 Experimentelle Spin-Echo-Profile von ^{63}Cu in amorphem $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ (—), $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ (- - -) und $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ (- · - ·) bei 4,2 K; $\nu_{\text{fest}}=52,907$ MHz.

Die Satelliten sind über einen solch großen Feldbereich verteilt, daß sie zur Struktur des Spektrums kaum beitragen. Entsprechend läßt sich auch noch weit außerhalb des in Abb. 4.3 abgebildeten Feldbereichs ein NMR-Signal, das von den Satelliten stammt, nachweisen.

Besonders auffallend in Abb. 4.3 ist, daß sich die Spektren für die verschiedenen Konzentrationen in ihrer Linienform und ihrer Lage praktisch nicht unterscheiden. Vergleicht man nun die an CuZr aufgenommenen Spektren mit denen von CuTi, so stellt man fest, daß deren Linienform mit der der CuZr-Spektren übereinstimmt (Abb. 4.4).

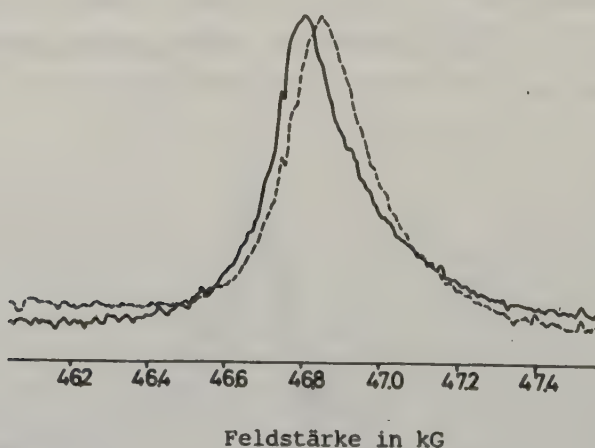


Abb 4.4 Vergleich experimenteller Spin-Echo-Profile von ^{63}Cu in amorphem $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ (—) und amorphem $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$ (- - -) bei 4,2 K; $\nu_{\text{fest}}=52,907$ MHz.

Wie bei CuZr, so findet man auch bei CuTi praktisch keine Konzentrationabhängigkeit der Linienform. Dennoch sieht man in Abb. 4.4, daß sich die Position des Spektrums und

damit auch die Knight-Verschiebung, von CuTi deutlich von der von CuZr unterscheidet.

Um die Knight-Verschiebungs- und die Quadrupolwechselwirkungsparameter, die diese Spektren bestimmen, zu ermitteln, wurden die im letzten Kapitel beschriebenen Simulationsverfahren erweitert. Die simulierten Spektren werden nun durch eine Überlagerung von Pulverspektren konstruiert, die für verschiedene Quadrupolwechselwirkungsparameter berechnet und unterschiedlich gewichtet wurden. Dabei wurde eine Gaussverteilung der Quadrupolfrequenz ν_Q um einen Mittelwert $\bar{\nu}_Q$ angenommen, wobei die Verteilungsfunktion der Breite σ_Q die Gewichtung der jeweiligen Pulverspektren festlegte. Insgesamt wurden ca. 20-25 verschiedene ν_Q -Werte bei einer Simulation verwendet. Um den Rechenaufwand einer Simulation niedrig zu halten, wurden nur 3 verschiedene Werte des Asymmetrieparameters η verwendet ($0,8 \cdot \bar{\eta}$, $\bar{\eta}$, $1,2 \cdot \bar{\eta}$) mit einer Gewichtung von 1/2:1:1/2. Für die Knight-Verschiebung wurde ein einheitlicher Wert angenommen. Dies ist natürlich nur dann gerechtfertigt, wenn die Linienbreite des Spektrums in erster Linie durch die Quadrupolwechselwirkung bedingt ist und nicht durch Fluktuationen der Knight-Verschiebung. Aus der Frequenzabhängigkeit der Linienbreite läßt sich jedoch im Falle der beiden untersuchten Systeme schließen (siehe hierzu z.B. Aliaga Guerra 1980 oder Eifert 1983), daß diese Annahme tatsächlich erfüllt ist. Ebenso wie im Falle von reinem Ti wurden die Parameter bei der Simulation solange variiert, bis eine optimale Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren erzielt wurde (siehe Abb. 4.5).

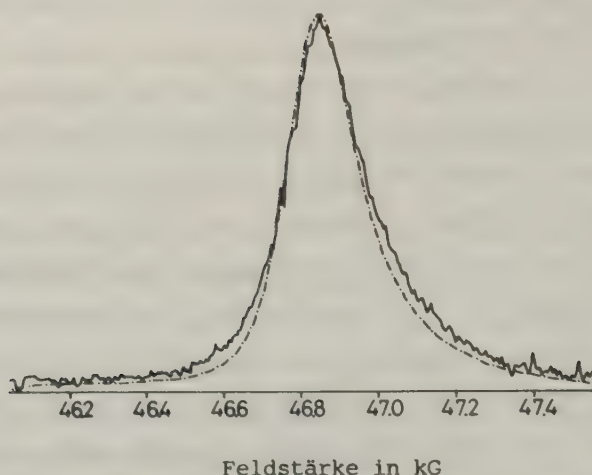


Abb. 4.5 Experimentelles Spin-Echo-Profil von ^{63}Cu in amorphem $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$ bei 4,2 K zusammen mit einem simulierten Spektrum; $\nu_{\text{fest}} = 52,907 \text{ MHz}$.
(—— Experiment, ---- Simulation)

Tab. 4.5 Knight-Verschiebung und Quadrupolwechselwirkungsparameter von ^{63}Cu in amorphem CuZr und CuTi bei 4,2 K (innerhalb der Fehlergrenzen wurde keine Konzentrationsabhängigkeit festgestellt).

	CuZr	CuTi	
K	0,11	$0,09 \pm 0,02$	%
$\bar{\nu}_Q$	5,4	$5,4 \pm 0,5$	MHz
σ_Q	2,4	$2,4 \pm 0,3$	MHz
$\bar{\eta}$	0,67	$0,67 \pm 0,15$	

Natürlich ist hier die optimale Wahl der Parameter bei weitem nicht so eindeutig wie im Falle von Ti, weshalb die Fehlergrenzen entsprechend hoch sind. Dennoch erscheinen die Ergebnisse der Fits, die in Tab. 4.5 zu finden sind im Rahmen der Fehlergrenzen als durchaus zuverlässig. Da sämtliche Spektren in Abb. 4.3 mit derselben Spektrometereinstellung aufgenommen wurden und da die Ergebnisse der Simulation der Spektren (Tab. 4.5) innerhalb der Fehlergrenzen mit den Resultaten von Eifert (1983) übereinstimmen, kann die Konzentrationsunabhängigkeit der Parameter in Tab. 4.5 als gesichert gelten.

Als ein ganz interessantes Ergebnis der Simulation der experimentellen Spektren ergibt sich, daß die aus der Anpassung des theoretischen Spektrums an das Experiment erhaltene Knight-Verschiebung recht gut mit der übereinstimmt; die man aus der Maximumsposition des experimentellen Spektrums ermittelt.

Die Ergebnisse der T_1 -Messungen an Cu in CuZr und CuTi sind in Tab. 4.6 zusammengestellt.

Tab. 4.6 Spin-Gitterrelaxationsrate $(T_1 T)^{-1}$ (in $(sK)^{-1}$) von ^{63}Cu in amorphem CuZr und CuTi bei 4,2 K

at. % Cu	CuZr	CuTi
60	$0,85 \pm 0,19$	$0,41 \pm 0,17$
50	$0,64 \pm 0,14$	$0,72 \pm 0,14$
33	$0,74 \pm 0,15$	$0,46 \pm 0,17$

Wegen des Einflusses der Quadrupolwechselwirkung ist es

in nichtkubischen Systemen relativ schwierig, die T_1 -Zeit zuverlässig zu bestimmen (siehe hierzu z.B. Abart 1982 oder Aliaga Guerra 1980). Trotz der verhältnismäßig hohen Fehlergrenzen in Tab. 4.6 läßt sich jedoch eindeutig sagen, daß bei allen untersuchten Legierungen die Spin-Gitterrelaxationsrate von Cu in der Nähe bzw. etwas unterhalb des Wertes von reinem Cu ($0,79 \text{ (sK)}^{-1}$) liegt.

4.2.2 Diskussion

Eine Möglichkeit, die Nahordnung einer amorphen Legierung zu beschreiben, ist die Angabe der mittleren Koordinationszahl und des mittleren Abstandes der ersten Nachbarschale sowie die Beschreibung der räumlichen Anordnung der einzelnen Atome um ein Zentralatom. Während sich mit Hilfe der Röntgen- und Neutronenstreuung Aussagen über die Koordinationszahl und den mittleren atomaren Abstand erhalten lassen, liefern EXAFS-Messungen, die Mößbauerspektroskopie und die quadrupolar gestörte NMR Information über die räumliche Struktur in amorphen Legierungen. Nach wie vor (z.B. Dose 1985) steht dabei die Frage nach einer möglichen Verwandtschaft zwischen der räumlichen Struktur einer untersuchten amorphen Legierung und der einer geordneten intermetallischen Verbindung der selben Zusammensetzung im Vordergrund. Im Falle von amorphem $\text{La}_{75}\text{Ga}_{25}$, $\text{Mo}_{70}\text{B}_{30}$ und $\text{Ni}_{78}\text{P}_{14}\text{B}_8$ konnten Panissod et al. (1980) durch einen Vergleich der Ga- bzw. B-Spektren für diese amorphen Legierungen und entsprechender kristalliner Verbindungen überzeugend demonstrieren, daß ein solcher Zusammenhang tatsächlich besteht. Über das System CuZr liegen zu dieser Frage zum Teil widersprüchliche Aussagen vor (Abart 1982, Eifert 1983). Im Konzentrationsbereich, in dem sich amorphe CuZr- bzw. CuTi-Legierungen herstellen lassen, existieren eine Reihe von geordneten Gleichgewichtsphasen sehr unterschiedlicher Kristallstruktur: $\text{Cu}_{59}\text{Zr}_{41}$ (orthorhombisch), CuZr_2 , CuTi_2 (tetragonal), CuZr_3 (kubisch). Die Tatsache, daß sich die Quadrupolwechselwirkungs- und auch

die Knight-Verschiebungsparameter von Cu in amorphem CuZr und CuTi praktisch nicht mit der Zusammensetzung ändern (siehe Abb. 4.3) legt die Vermutung nahe, daß sich die lokale Umgebung von Cu innerhalb des jeweils untersuchten Konzentrationsbereichs kaum ändert. Da die Konzentrationen der untersuchten amorphen Legierungen so gewählt wurden, daß jeweils eine kristalline Verbindung gleicher Zusammensetzung existiert, und da, wie bereits erwähnt, diese kristalline Verbindungen sehr unterschiedliche Strukturen besitzen, erscheint es damit sehr unwahrscheinlich, daß für CuZr bzw. CuTi ein enger Zusammenhang zwischen der Struktur der amorphen und einer der geordneten Verbindungen besteht. Diese Schlußfolgerung wird auch durch den relativ hohen Wert des Asymmetrieparameters $\bar{\eta}$, der das Abweichen von einer axialen Symmetrie beschreibt, unterstützt, da einige der oben aufgeführten Kristallstrukturen axiale Symmetrie besitzen.

Besonders auffallend an den in Tab. 4.5 zusammengestellten experimentellen Daten zu Cu in CuZr und CuTi ist die relativ kleine Knight-Verschiebung. In beiden Systemen ist die Verschiebung mehr als 50 % kleiner als für reines Cu (0,238%). Eine mögliche Erklärung für diese kleine Verschiebungen wäre ein negativer Corepolarisationsbeitrag zur Gesamtverschiebung, der durch eine hohe partielle Cu-Zustandsdichte an der Fermikante hervorgerufen wird. Wie sich jedoch aus UPS-Spektren (Oelhafen et al. 1979, Mizoguchi et al. 1981) und auch aus SXS-Spektren (Falch et al. 1981) schließen läßt, bleibt das Cu-d-Band sowohl für CuZr als auch für CuTi deutlich

unterhalb der Fermikante, so daß sich die Zustandsdichte an der Fermikante von Cu in diesen amorphen Legierungen nicht zu sehr von der von reinem Cu unterscheiden sollte. Dies ist in völligem Einklang mit der gefundenen Spingitterrelaxationsrate, die, verglichen mit der von reinem Cu, eher noch ab- als zunimmt. Somit läßt sich sicherlich ausschließen, daß die kleine Knight-Verschiebung von Cu in den untersuchten amorphen Legierungen durch einen negativen Corepolarisationsbeitrag zustande kommt. Eine zweite, wesentlich plausiblere Erklärung für die beobachtete Knight-Verschiebung ist ein Einfluß des Legierungspartners Zr bzw. Ti auf die Knight-Verschiebung von Cu. Ist die lokale Spinsuszeptibilität des Legierungspartners wesentlich größer als die von Cu, so ist entsprechend die Aufspaltung des Austausch-Korrelations-Potentials bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes für diese Atome größer. Dies hat zur Folge, daß die s-Leitungselektronen mit Spinorientierung in Vorzugsrichtung vom Cu-Kern weggezogen werden, während die mit Spinorientierung entgegen der Vorzugsrichtung zum Cu-Kern hin verschoben werden (siehe Kap. 4.3). Insgesamt ergibt sich dadurch ein negativer Beitrag zur Knight-Verschiebung des Cu, da wegen des Polarisierungseffektes die Spinmagnetisierungsdichte am Ort des Cu-Kernes abnimmt. Auf diese Weise kann man die unterschiedliche Knight-Verschiebung von Cu in CuZr und CuTi erklären. Wie die Messungen der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität zeigen, ist die lokale Zustandsdichte von Ti in amorphem CuTi deutlich höher als die von Zr in CuZr (Mizutani et al. 1983). Entsprechend sollte auch der oben beschriebene

Einfluß von Ti-Atomen auf benachbarte Cu-Atome größer sein, als der von Zr-Atomen und somit zu einer kleineren Knight-Verschiebung führen, was auch beobachtet wird (siehe Tab. 4.5).

4.3 Knight-Verschiebung und Spin-Gitterrelaxationsrate von Ag in AgPd und AgPt

Zwei Legierungssysteme, bei denen die im letzten Abschnitt angesprochenen inter-site Einflüsse auf die Knight-Verschiebung wesentlich deutlicher zu Tage treten als bei CuZr und CuTi, sind die Systeme AgPd und AgPt. Vergleicht man die Spin-Gitterrelaxationsrate von Ag in diesen beiden Systemen (Abb. 4.6), so stellt man fest, daß sie im Rahmen der Messgenauigkeit für beide Legierungssysteme für gleichen Ag-Gehalt übereinstimmt.

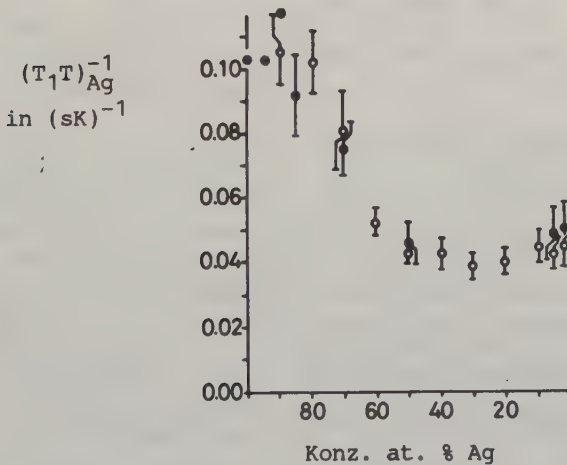


Abb. 4.6 Spin-Gitterrelaxationsrate $(T_1T)^{-1}$ von ^{109}Ag in AgPd (o ; Narath 1968) und in AgPt (• ; Herberg 1979, Ebert 1981)

Sowohl bei AgPd als auch bei AgPt nimmt $(T_1T)^{-1}$ ab etwa 80 at. % Ag stetig ab und bleibt ab ca. 40 at.% Ag fast konstant bei einem Wert, der nur halb so groß ist wie bei

reinem Ag. Erst bei den stark verdünnten Legierungen scheint $(T_1T)^{-1}$ wieder etwas anzusteigen. Die Konzentrationsabhängigkeit von $(T_1T)^{-1}$ wurde von Narath (1968) im Falle von AgPd mit der Annahme interpretiert, daß die Ag s-Zustandsdichte an der Fermikante $n_s(E_F)$ mit zunehmendem Pd-Gehalt abnimmt, da sich die Fermienergie zu niedrigeren Energien verschiebt. Wird bei etwa 50 at. % die obere Kante des Pd-d-Bandes erreicht, so ändert sich die Lage des Fermi-niveaus nur noch geringfügig, und entsprechend sollte auch $n_s(E_F)$ von Ag und damit auch $(T_1T)^{-1}$ nahezu konstant bleiben. Über den ganzen Konzentrationsbereich sollte es keine nennenswerten d-Beiträge zu $(T_1T)^{-1}$ geben, da das Ag-d-Band nicht von der Fermikante geschnitten wird. Selbst wenn diese Interpretation im einzelnen nicht ganz korrekt zu sein scheint (vgl. Kap. 7.1.2.1), so ist auf jeden Fall aus der Konzentrationsabhängigkeit der Spin-Gitterrelaxationsrate zu entnehmen, daß auf der Pd-reichen Seite die d-Zustandsdichte des Ag an der Fermikante weit unter der von Pd bleibt, da die Spin-Gitterrelaxationsrate von Ag mit zunehmendem Pd-Gehalt nicht zu- sondern abnimmt. Genau dasselbe sollte auch für Ag in AgPt zutreffen.

Vergleicht man nun die Knight-Verschiebung von Ag in AgPd mit der in AgPt (Abb. 4.7), so findet man, daß sie bis etwa 70 at. % Ag in beiden Systemen übereinstimmt. Bei weiter abnehmendem Ag-Gehalt unterscheidet sich die Verschiebung in AgPd jedoch immer mehr von der in AgPt. Auf der Ag-armen Seite der beiden System findet man schließlich eine negative Knight-Verschiebung für Ag.

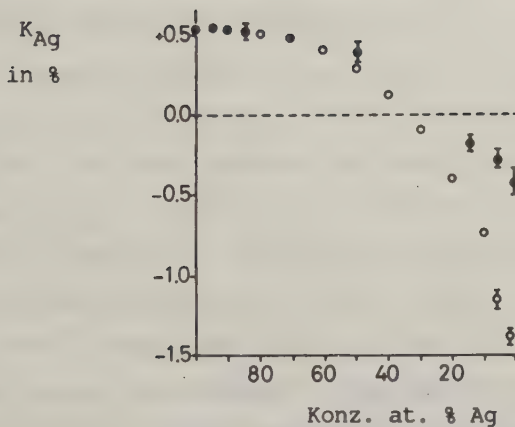


Abb. 4.7 Knight-Verschiebung von ^{109}Ag in AgPd (o ; Narath 1968) und in AgPt (• ; Herberg 1979, Ebert 1981)

Der einzige von den in Kap. 2.2 aufgeführten Anteilen der Knight-Verschiebung, der einen nennenswerten negativen Beitrag zur Ag-Knight-Verschiebung liefern könnte, ist der indirekte Fermikontaktbeitrag (die Corepolarisationshyperfeinfelder von Übergangsmetallen sind im allgemeinen negativ). Wie sich aber aus der Spin-Gitterrelaxationsrate schließen ließ, ist die d-Zustandsdichte von Ag auch auf der Ag-armen Seite von AgPd und AgPt zu klein, um über den Corepolarisationsmechanismus einen merklichen Beitrag zur Knight-Verschiebung zu leisten. Denn wäre dies der Fall, so sollte sich die Knight-Verschiebung von Ag in AgPd nicht allzu sehr von der in AgPt unterscheiden. Dies steht aber gerade im Widerspruch zum Experiment. Vergleicht man die Knight-Verschiebung von Ag, die man durch Extrapolation zu unendlicher Verdünnung erhält

(AgPd: -1,46 %; AgPt -0,46 %), so stellt man fest, daß das Verhältnis dieser extrapolierten Werte ziemlich genau dem Verhältnis der Spin-Suszeptibilitäten von reinem Pd bzw. Pt entspricht (760 bzw. $208 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{mol}$). Diese Tatsache legt den Schluß nahe, daß die negative Knight-Verschiebung von Ag auf der Ag-armen Seite von AgPd und AgPt durch die auf Grund von Austausch und Korrelation verstärkte Spin-Suszeptibilität des jeweiligen Wirtsmetalls zustande kommt. Etwas vereinfachend ausgedrückt, läßt sich dieser Effekt wie folgt beschreiben: Durch das bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes stark unterschiedliche Austausch-Korrelations-Potential für Spin auf und ab am Pd- bzw. am Pt-Atom, werden die s-Leitungselektronen benachbarter Ag-Atome je nach Spinorientierung näher zum Pd bzw. Pt hingezogen oder davon abgestoßen. Insgesamt ergibt sich auf diese Weise am Ort des Ag-Kernes eine Spinmagnetisierung, die der Vorzugsrichtung der Spins entgegengerichtet ist. Ein dazu völlig entsprechender Mechanismus wurde von Daniel und Friedel (1963) vorgeschlagen, um die negativen Hyperfeinfelder von Edelmetallen in ferromagnetischem Fe bzw. Ni zu erklären. Neuere Rechnungen von Yoshida et al. (1980, 1981) zu dem Problem einer Verunreinigung in Fe und Ni bestätigen die Vorhersagen dieser Modellvorstellung im wesentlichen. Eine Erfassung dieses Mechanismus im Falle der Knight-Verschiebung ist auf der Grundlage der im Kap. 2.2 angegebenen Formulierungen für die einzelnen Beiträge zur Knight-Verschiebung offensichtlich nicht möglich. Es erscheint daher notwendig, für die Knight-Verschiebung eine Formulierung zu finden, die im gleichen Maße auf reine

Metalle wie auch auf Legierungen anwendbar ist und die damit in der Lage sein sollte, dem oben beschriebenen Effekt Rechnung zu tragen.

5 Die Methode der Greenschen Funktion in Mehrfachstreuformulierung und deren Anwendung zur Beschreibung der elektronischen Struktur metallischer Systeme

Bei der Diskussion der experimentellen NMR-Ergebnisse im letzten Kapitel wurde deutlich, daß die 'traditionellen' Formulierungen von Kap. 2 für die Knight-Verschiebung und die Spin-Gitterrelaxationsrate aus verschiedenen Gründen in einigen Punkten nicht in der Lage sind, die erhaltenen experimentellen Resultate zu beschreiben. Es erscheint daher notwendig, Formulierungen für die Knight-Verschiebung und die Spin-Gitterrelaxationsrate zur Verfügung zu haben, die sich in gleicher Weise auf reine Metalle wie auch auf ungeordnete Legierungen anwenden lassen, Austausch- und Korrelations-Einflüssen auf die NMR-Meßgrößen Rechnung tragen und mit einem vernünftigen numerischen Aufwand zuverlässig auswertbar sind. Wie in Kap. 7 gezeigt wird, lassen sich mit Hilfe der Methode der Greenschen Funktion tatsächlich Formulierungen finden, die diese Anforderungen erfüllen und sich darüber hinaus in recht einfacher Weise zu einer relativistischen Beschreibung der Hyperfeinwechselwirkung in metallischen Systemen verallgemeinern lassen.

Die bei der Ableitung dieser Formulierungen zugrunde gelegte Beschreibung der elektronischen Struktur eines betrachteten Systems geschieht im Rahmen einer Einteilchentheorie, bei der Austausch- und Korrelationseffekten durch die lokale Näherung der Spindichtefunktionaltheorie Rechnung getragen werden. Die entsprechende Einteilchen-

Greensche Funktion, die zur Beschreibung der elektronischen Struktur Verwendung findet, wird dabei in ihrer Mehrfachstreuformulierung verwendet. Dies hat gegenüber anderen Vorgehensweisen, z.B. einer tight binding Beschreibung, den großen Vorteil, daß keinerlei Parameter auftreten und vor allem, daß sich der betrachtete physikalische Effekt (in diesem Fall die Hyperfeinwechselwirkung) auf derselben theoretischen Grundlage behandeln läßt wie die Beschreibung der elektronischen Struktur selbst.

Der erste Abschnitt dieses Kapitels faßt die Grundideen der Spindichtefunktionaltheorie zusammen. Die wichtigsten Eigenschaften der Greenschen Funktion werden in Kap. 5.2 und ihre Formulierung im Rahmen der Mehrfachstreutheorie in Kap. 5.3 dargestellt. Die letzten Abschnitte des Kapitels geben einen kurzen Überblick über die Anwendung der Methode der Greenschen Funktion auf das Legierungsproblem und die relativistische Verallgemeinerung der Mehrfachstreutheorie.

5.1 Spindichtefunktionaltheorie

Das Ziel der Dichte- bzw. Spindichtefunktionaltheorie ist es, die Eigenschaften eines N-Teilchensystems durch ein gekoppeltes System von N Einteilchengleichungen zu beschreiben. Der Ausgangspunkt bei der Ableitung dieser Gleichungen ist der Hamiltonoperator des N-Teilchensystems

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{sys}} + \int d^3r \hat{n}(\vec{r}) V(\vec{r}) \quad (5.1)$$

wobei $\hat{n}(\vec{r})$ der Teilchendichteoperator

$$\hat{n}(\vec{r}) = \hat{\psi}^\dagger(\vec{r})\hat{\psi}(\vec{r}) \quad (5.2)$$

und $\hat{\psi}^\dagger(\vec{r})$ bzw. $\hat{\psi}(\vec{r})$ Feldoperatoren sind. Der Anteil $\hat{H}_{\text{sys}}$ von $\hat{H}$ ist der Hamiltonoperator des Systems in Abwesenheit des äußeren skalaren Feldes $V(\vec{r})$.

Das Hohenberg-Kohn-Theorem (Hohenberg und Kohn 1964) besagt nun, daß im Falle eines nichtentarteten Grundzustandes

(1) dieser Grundzustand $|\psi\rangle$ und damit alle Grundzustandseigenschaften des Systems ein eindeutiges Funktional der Teilchendichte $n(\vec{r})$

$$n(\vec{r}) = \langle \psi | \hat{n}(\vec{r}) | \psi \rangle \quad (5.3)$$

ist und daß

(2) das Energiefunktional

$$E[n] = \langle \psi[n] | \hat{H}_{\text{sys}} | \psi[n] \rangle + \int d^3r \, n(\vec{r}) \, v(\vec{r}) \quad (5.4)$$

für die Grundzustandsteilchendichte ein Minimum annimmt.

Der erste Anteil des Energiefunktionals $E[n]$, der dem internen Anteil von $\hat{H}$ entspricht, wird nun wie folgt aufgespaltet

$$\begin{aligned} F[n] &= \langle \psi[n] | \hat{H}_{\text{sys}} | \psi[n] \rangle \\ &= E_H[n] + T_s[n] + E_{\text{xc}}[n] \end{aligned} \quad (5.5)$$

Dabei ist $E_H[n]$ der klassische Coulombbeitrag (H deutet auf Hartree hin)

$$E_H[n] = \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (5.6)$$

und T_s das innere Energiefunktional für ein System von N nichtwechselwirkenden Teilchen (gekennzeichnet durch den Index s).

$$T_s[n] = \langle \psi_s[n] | \hat{H}_0 | \psi_s[n] \rangle \quad (5.7)$$

In dieser Gleichung ist $\hat{H}_0$ der interne Anteil des Hamiltonoperators für das System nichtwechselwirkender Teilchen

$$\hat{H}_0 = \int d^3r \, \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \, t_s \, \hat{\psi}(\vec{r}) \quad (5.8)$$

wobei $t_s = -\vec{\nabla}^2$ den Einteilchenoperator für die kinetische Energie der nichtwechselwirkenden Teilchen darstellt.

Der dritte Term von $F[n]$, $E_{xc}[n]$, ist durch Gl. (5.5) definiert und enthält per definitionem alle Beiträge zu $F[n]$, die nicht in $E_H[n]$ und $T_S[n]$ enthalten sind. $E_{xc}[n]$ berücksichtigt daher pauschal alle Beiträge zu $F[n]$ auf Grund von Austausch und Korrelation (xc).

Wegen der Minimaleigenschaft von $E[n]$ läßt sich auf Gl. (5.4) ein Variationsverfahren anwenden, wobei die Zwangsbedingung, daß die Teilchenzahl

$$N = \int d^3r n(\vec{r}) \quad (5.9)$$

erhalten bleiben soll, berücksichtigt werden muß. Auf diesem Wege kann ein Satz von Einteilchengleichungen abgeleitet werden, die von der selben Form wie die Einteilchen-Schrödingergleichung sind

$$(-\vec{\nabla}^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r})) \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (5.10)$$

$$\text{mit } n(\vec{r}) = \sum_i \theta(\mu - E_i) \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (5.11)$$

$$N = \sum_i \theta(\mu - E_i) \quad (5.12)$$

μ chemisches Potential

$$v_{\text{eff}}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}([n], \vec{r}) \quad (5.13)$$

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (5.14)$$

Löst man dieses System von Gleichungen, die sogenannten Kohn-Sham-Gleichungen, selbstkonsistent, so erhält man

die Grundzustandsdichte $n(\vec{r})$. Die Grundzustandsenergie $E[n]$ ergibt sich aus

$$E[n] = \sum_i E_i \theta(\mu - E_i) + E_{xc}([n]) - 1/2 E_H([n]) - \int d^3r n(\vec{r}) v_{xc}([n], \vec{r}) \quad (5.15)$$

Die Funktionen $\psi_i(\vec{r})$ und die Größen E_i in den Kohn-Sham-Gleichungen sind zunächst reine mathematische Konstrukte, ohne physikalische Bedeutung. Im allgemeinen stellt man sich jedoch auf den pragmatischen Standpunkt, daß die $\psi_i(\vec{r})$ und E_i Wellenfunktionen und Energieeigenwerte elektronischer Zustände darstellen (siehe hierzu z.B. Moruzzi et al. 1978).

Unter der Voraussetzung, daß das Funktional $E_{xc}[n]$ bekannt ist, läßt sich somit die Grundzustandsdichte und die Grundzustandsenergie eines Vielelektronensystems im Prinzip exakt berechnen. Bei einer praktischen Anwendung ist man jedoch auf Näherungen für $E_{xc}[n]$ angewiesen. Die gebräuchlichste und in ihrer Anwendung sehr vorteilhafte Näherung ist die lokale Näherung, bei der das Funktional $E_{xc}[n]$ durch

$$E_{xc}[n] = \int d^3r n(r) \epsilon_{xc}([n], r) \quad (5.16)$$

genähert wird. Dabei ist $\epsilon_{xc}([n], r)$ die Austausch-Korrelationsenergie pro Elektron eines homogenen, wechselwirkenden Elektronengases der Dichte n . Das Austausch-Korrelationspotential $v_{xc}([n], \vec{r})$ ist in dieser Näherung durch

$$v_{xc}([n], \vec{r}) = \frac{d}{dn(\vec{r})} \{ \epsilon_{xc}[n] n(\vec{r}) \} \quad (5.17)$$

$$= \mu_{xc}([n], \vec{r}) \quad (5.18)$$

gegeben, wobei $\mu_{xc}([n], \vec{r})$ der Austausch-Korrelations-Beitrag zum chemischen Potential eines homogenen Elektronensystems ist.

In der Literatur sind mittlerweile mehrere verschiedene Parametrisierungen für $\epsilon_{xc}(n, \vec{r})$ bzw. $\mu_{xc}([n], \vec{r})$ zu finden, die jedoch in ihren Zahlenwerten weitgehend übereinstimmen. Einer der nach wie vor am meistverwendeten Fits ist der von Hedin und Lundqvist (1971)

$$\mu_{xc}([n], r) = \beta(r_s) \mu_x(r_s) \quad (5.19)$$

mit $r_s = (3/4\pi n)^{1/3} \quad (5.20)$

$$\mu_x(r_s) = -1,22177 / r_s \quad (5.21)$$

$$\beta(r_s) = 1 + 0,03683 r_s \ln(1 + 21,0/r_s) \quad (5.22)$$

Wie beim Slater Austauschpotential ist auch hier, abgesehen vom Vorfaktor $\beta(r_s)$, $\mu_x(r_s)$ proportional zu $n^{1/3}$.

Anfang der 70-er Jahre wurde die Dichtefunktionaltheorie zur Spindichtefunktionaltheorie erweitert, um auch die Behandlung von spinpolarisierten Systemen (z.B. Ferromagnete oder Paramagnete bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes) zu ermöglichen. Eine Parametrisierung für $\mu_{xc, m_s}([n], r)$, das vom Spinindex m_s abhängt, wurde unter anderem von von Barth und Hedin (1972) angegeben

$$\mu_{XC,\uparrow} = (\mu_X^P + v_C) (2x)^{1/3} + \mu_C^P - v_C + \xi_C f(x) \quad (5.23)$$

$$\text{mit } x = n\uparrow / n \quad (5.24)$$

$$\xi_C = \mu_C^F - \mu_C^P - 4/3 (\epsilon_C^F - \epsilon_C^P) \quad (5.25)$$

$$\mu_C^P = -0,0450 \ln(1 + 21.00/r_s) \quad (5.26)$$

$$\mu_C^F = -0,0225 \ln(1 + 52.92/r_s) \quad (5.27)$$

$$\epsilon_C^P = -0,0450 \ln F(r_s/0.0450) \quad (5.28)$$

$$\epsilon_C^F = -0,0225 \ln F(r_s/0.0225) \quad (5.29)$$

$$v_C = 5.1298 (\epsilon_C^F - \epsilon_C^P) \quad (5.30)$$

$$F(z) = (1+z^3) \ln(1+1/z) + z/2 - z^2 - 1/3 \quad (5.31)$$

$$f(x) = 4.8473 (x^{4/3} + (1-x)^{4/3} - 2^{-1/3}) \quad (5.32)$$

und entsprechend für ↓. Die Indizes P und F deuten auf para- und ferromagnetisch hin. In der obigen Parametrisierung von $\mu_{XC,\uparrow}$ wird deutlich, daß die Differenz $\Delta\mu_{XC}$ zwischen $\mu_{XC,\uparrow}$ und $\mu_{XC,\downarrow}$, die sich für $x \neq 1/2$ ergibt, in erster Näherung proportional zur Spinmagnetisierung $m = n\uparrow - n\downarrow$ ist

$$\Delta\mu_{XC} = (2/3) (\mu_X^P + v_C) m / n \quad (5.33)$$

$$= P(r) m \quad (5.34)$$

$$\text{mit } P(r) = (2/3) (\mu_X^P + v_C) / n \quad (5.35)$$

Von diesem Ergebnis wird in Kap. 7 bei der Ableitung der einzelnen Formulierungen für die Knight-Verschiebung wiederholt Gebrauch gemacht.

5.2 Eigenschaften der Greenschen Funktion und Zusammenhang mit den physikalischen Eigenschaften eines Festkörpers

Die Greensche Funktion zu einem linearen, hermiteschen Differentialoperator L und der komplexen Variablen $z = \lambda + i\epsilon$, die innerhalb ihres Definitionsbereichs gewissen Randbedingungen genügen soll, ist als die Lösung der Differentialgleichung

$$(z - L(\vec{r})) G(\vec{r}, \vec{r}', z) = \delta(\vec{r}, \vec{r}') \quad (5.36)$$

definiert (Economou 1983). Diese Gleichung kann als die Ortsraumdarstellung der Operatorgleichung

$$(z - L) G = 1 \quad (5.37)$$

betrachtet werden. Ist nun $\{ |\phi_n\rangle \}$ ein vollständiger, orthonormaler Satz von Eigenfunktionen von L mit den zugehörigen Eigenwerten $\{ \lambda_n \}$, so läßt sich $G(z)$ als eine Summe von Projektionsoperatoren schreiben

$$G = (z - L)^{-1} \quad (5.38)$$

$$= \sum_n \frac{|\phi_n\rangle \langle \phi_n|}{z - \lambda_n} \quad (5.39)$$

Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, daß $G(z)$ dann und nur dann eindeutig definiert ist, wenn $z \neq \lambda_n$. Fällt z mit einem der Eigenwerte von L zusammen, so existiert $G(z)$ nicht, da, wie man aus Gl. (5.39) ersehen kann, $G(z)$

einfache Pole an diesen Stellen hat. Besitzt L ein kontinuierliches Spektrum λ , so existiert zwar $G(z)$ für $z=\lambda$, jedoch ist $G(z)$ nicht eindeutig definiert, da man zu $G(z)$ die allgemeine Lösung der zu Gl. (5.36) gehörigen homogenen Differentialgleichung hinzuaddieren kann. Das kontinuierliche Spektrum von L erscheint als eine singuläre Linie von $G(z)$ auf der reellen z -Achse, da wegen der Hermitizität von L alle seine Eigenwerte reell sind (siehe Abb. 5.1).

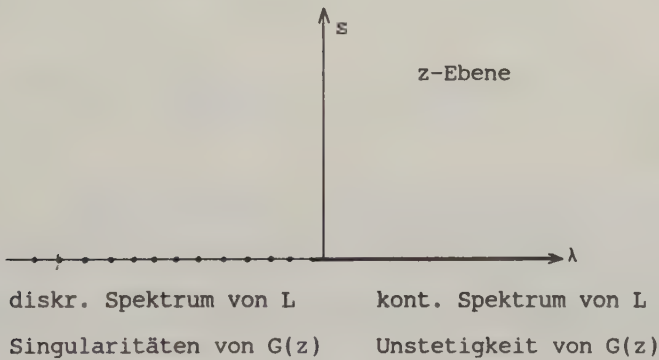


Abb. 5.1 Analytisches Verhalten von $G(z)=(z-L)^{-1}$

Für die Unstetigkeitsstellen von $G(z)$ entlang dieser Linie lassen sich jedoch die Grenzwerte

$$G^{\pm}(\lambda) = \lim_{s \rightarrow 0} G(\lambda \pm is) \quad (5.40)$$

definieren.

Ist $G(z)$ bekannt, so lassen sich aus $G(z)$ Informationen über die Eigenwerte und Eigenfunktionen von L erhalten. So geben z.B. die Pole von $G(z)$ die diskreten

Eigenwerte von L wieder und die Unstetigkeit von $G(z)$ über eine singuläre Linie hinweg gibt Aufschluß über die 'Dichte' $N(\lambda)$ der Eigenwerte λ von L (siehe unten)

$$N(\lambda) = \mp 1/\pi \operatorname{Im} \operatorname{Spur} G^{\pm}(\lambda) \quad (5.41)$$

Aus der Lösung $G(\vec{r}, \vec{r}', z)$ der Gl. (5.36) lassen sich in einfacher Weise Lösungen $u(\vec{r})$ der Differentialgleichung

$$(z - L(\vec{r})) u(\vec{r}) = f(\vec{r}) \quad (5.42)$$

erhalten, die denselben Randbedingungen wie $G(\vec{r}, \vec{r}', z)$ genügen

$$u(\vec{r}) = \int d^3r' G(\vec{r}, \vec{r}', z) f(\vec{r}') \quad z \neq \{\lambda_n\} \quad (5.43)$$

$$u(\vec{r}) = \int d^3r' G(\vec{r}, \vec{r}', z) f(\vec{r}') + \Phi(\vec{r}) \quad z = \lambda \quad (5.44)$$

wobei λ zum kontinuierlichen Spektrum von L gehören soll und $\Phi(\vec{r})$ die allgemeine Lösung der zu Gl. (5.42) gehörenden homogenen Differentialgleichung ist.

Eine besonders wichtige Anwendung der Methode der Greenschen Funktion ist es, aus der Kenntnis der Greenschen Funktion $G_0(z) = (z - L_0)^{-1}$ zum Operator L_0 die Eigenfunktionen und Eigenwerte zum Operator $L = L_0 + L_1$ abzuleiten. Die Greensche Funktion $G(z)$ zu L wird dazu, wie folgt, umgeformt (das Argument z wird im folgenden weggelassen)

$$G = (z - L_0 + L_1)^{-1} \quad (5.45)$$

$$= (1 - (z - L_0)^{-1} L_1)^{-1} (z - L_0)^{-1} \quad (5.46)$$

$$= (1 - G_0 L_1)^{-1} G_0 \quad (5.47)$$

Entwickelt man den ersten Term der rechten Seite in eine Reihe, so erhält man für G

$$G = G_0 + G_0 L_1 G_0 + G_0 L_1 G_0 L_1 G_0 + \dots \quad (5.48)$$

oder in kompakter Form

$$G = G_0 + G_0 L_1 G \quad (5.49)$$

$$= G_0 + G L_1 G_0 \quad (5.50)$$

Durch Einführen der T-Matrix T, die zum ungestörten Operator L_0 , der Störung L_1 und dem Parameter z gehört (das Argument z von T wird ebenfalls weggelassen),

$$T = L_1 G (z - L_0) \quad (5.51)$$

$$= L_1 G G_0^{-1} \quad (5.52)$$

lassen sich diese Gleichungen in der äquivalenten Form

$$G = G_0 + G_0 T G_0 \quad (5.53)$$

ausdrücken. Daraus folgt, daß nun G aus der Kenntnis von T und G_0 bestimmt werden kann.

Genauso, wie sich auf diesem Wege die diskreten Eigenwerte von L und die Zustandsdichte der kontinuierli-

chen Eigenwerte erhalten lassen, sind auch die Eigenzustände zu L zu erhalten.

Der Zustand $|\psi\rangle$ sei ein Eigenvektor zu L mit dem Eigenwert λ

$$(\lambda - L) |\psi\rangle = 0 \quad (5.54)$$

Damit folgt

$$(\lambda - L_0) |\psi\rangle = L_1 |\psi\rangle \quad (5.55)$$

Diese Gleichung kann als inhomogene Differentialgleichung aufgefaßt werden, die die Lösung

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + G_0 L_1 |\psi\rangle \quad (5.56)$$

besitzt, wobei $|\phi\rangle$ Lösung von $(\lambda - L_0)|\phi\rangle = 0$ sei. Gl. (5.56) (bzw. alle ihr äquivalente Gleichungen) wird als Lippmann-Schwinger-Gleichung bezeichnet und stellt eine Integralgleichung für die unbekannte Funktion $|\psi\rangle$ dar. Iteriert man diese Gleichung, so gelangt man zu

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + G_0 L_1 |\phi\rangle + G_0 L_1 G_0 L_1 |\phi\rangle + \dots \quad (5.57)$$

Unter der Verwendung der T-Matrix bzw. der Greenschen Funktion zu L läßt sich dieses Ergebnis wie folgt schreiben

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + G_0 T |\phi\rangle \quad (5.58)$$

$$= |\phi\rangle + G L_1 |\phi\rangle \quad (5.59)$$

womit man, ähnlich wie oben, die Eigenfunktionen zu L

durch Eigenfunktionen zu L_0 und die T-Matrix bzw. die Greensche Funktion ausgedrückt hat.

Bei einer quantenmechanischen Anwendung der obigen Gleichungen wird natürlich L durch den Hamiltonoperator H und λ durch die Energie E ersetzt werden. Die Pole von $G(E)$ entsprechen dann lokalisierten Zuständen zu H , während die Unstetigkeitsstellen von $G(E)$ ungebundenen Zuständen entsprechen. Die Greensche Funktion $G(\vec{r}, \vec{r}', E + i\epsilon)$ selbst beschreibt für den Grenzübergang $\lim_{\epsilon \rightarrow 0}$ die Bewegung eines Elektrons, das sich vom Ort $\vec{r}'$ entfernt. $G^+(\vec{r}, \vec{r}', E)$ wird als retardierte Greensche Funktion bezeichnet (der Zusatz $+$ wird im weiteren weggelassen, da mit G immer G^+ gemeint sein wird).

Für das oben beschriebene Verfahren, die Greensche Funktion zum Hamiltonoperator $H = H_0 + H_1$ aus der Greenschen Funktion zu H_0 und der Störung H_1 zu erhalten, sind im folgenden zwei Anwendungen von besonderem Interesse. Zum einen läßt sich auf diesem Wege die Greensche Funktion für das Festkörperproblem aus der Kenntnis der Greenschen Funktion für das freie Elektron und dem als bekannt vorausgesetzten Festkörperpotential $V(\vec{r})$ erhalten, d.h. $H_1(\vec{r}, \vec{r}')$ wird durch $V(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}')$ ersetzt. Zum anderen läßt sich aus der Kenntnis der Greenschen Funktion für den Festkörper die Greensche Funktion für den Festkörper bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes $B(\vec{r})$ bestimmen. In diesem Falle wird der Störoperator $H_1(\vec{r}, \vec{r}')$ durch die Zeemanenergie $2\mu_B\sigma_z B(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}')$ und, bei Verwendung der lokalen Näherung für das Austausch-Korrelationspotential,

durch $V_{xc, \sigma_2}(\vec{r})\delta(\vec{r}-\vec{r}')$ ersetzt. Bei der letzten Problemstellung wird es im allgemeinen völlig ausreichend sein, die Reihenentwicklung für die Greensche Funktion in Gl. (5.48) nach Termen linear in H_1 abubrechen, d.h. nur die lineare Antwort des Systems auf die äußere Störung zu betrachten.

Da die Greensche Funktion offensichtlich die gesamte Information über das betrachtete System enthält, muß sich die Vorhersage über jedes Experiment durch die Greensche Funktion ausdrücken lassen. Verwendet man z.B. die Entwicklung der Greenschen Funktion in Gl. (5.39) in der Ortsdarstellung mit $\vec{r}=\vec{r}'$ und integriert über den ganzen Raum, so erhält man

$$\int d^3r G(\vec{r}, \vec{r}, E) = \int d^3r \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \sum_n \frac{\psi_n(\vec{r}) \psi_n^*(\vec{r})}{E - E_n + i\epsilon} \quad (5.60)$$

$$= \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \sum_n \frac{1}{E - E_n + i\epsilon} \quad (5.61)$$

Mit der Darstellung

$$\delta(x-a) = -1/\pi \operatorname{Im} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \frac{1}{x-a+i\epsilon} \quad (5.62)$$

für die Dirac- δ -Funktion folgt daraus

$$-1/\pi \operatorname{Im} \int d^3r G(\vec{r}, \vec{r}, E) = \sum_n \delta(E-E_n) \quad (5.63)$$

Die rechte Seite von Gl. (5.63) ist jedoch nichts anderes als die Zustandsdichte, da eine Energieintegration über diese Funktion die Anzahl der Eigenwerte innerhalb des Integrationsbereiches liefert. Damit läßt sich die Zu-

standsdichte $n(E)$ in einfacher Weise durch die Greensche Funktion ausdrücken

$$n(E) = - 1/\pi \int d^3r G(\vec{r}, \vec{r}, E) \quad (5.64)$$

Ausgehend von

$$\text{Im } G(\vec{r}, \vec{r}, E) = - \pi \sum_n \psi_n(\vec{r}) \psi_n^*(\vec{r}) \delta(E - E_n) \quad (5.65)$$

erhält man in völlig analoger Weise die Gesamtelektronendichte $n(\vec{r})$ am Ort $\vec{r}$ durch eine Energieintegration

$$n(\vec{r}) = - 1/\pi \text{Im} \int dE f(E) G(\vec{r}, \vec{r}, E) \quad (5.66)$$

wobei $f(E)$ die Fermifunktion ist.

Betrachtet man eine Legierung, so findet man für jede atomare Konfiguration i zu gegebener Konzentration eine andere Zustandsdichte $n_i(E)$. Der Ensemblemittelwert, der mit dem Experiment zu vergleichen ist, läßt sich wegen des linearen Zusammenhangs in Gl. (5.64) durch den Ensemblemittelwert von $G(\vec{r}, \vec{r}, E)$ ausdrücken

$$\langle n(\vec{r}) \rangle = - 1/\pi \text{Im} \int dE f(E) \langle G(\vec{r}, \vec{r}, E) \rangle \quad (5.67)$$

$$\text{mit} \quad \langle G(\vec{r}, \vec{r}, E) \rangle = 1/N \sum_i G_i(\vec{r}, \vec{r}, E) \quad (5.68)$$

Im Gegensatz zu einem Ensemblemittelwert der Wellenfunktion, der im allgemeinen keine Bedeutung hat, ist der Ensemblemittelwert der Greenschen Funktion offensichtlich

eine sinnvolle Größe. Die ATA-Näherung (siehe unten) und alle später entwickelten Legierungstheorien können als Bemühungen angesehen werden, eine möglichst gute Näherung für den Ensemblemittelwert der Greenschen Funktion zu finden.

5.3 Mehrfachstreuformulierung für die Greensche Funktion

Im folgenden Kapitel sollen die wichtigsten Schritte bei der Ableitung einer Mehrfachstreuformulierung für die Greensche Funktion dargestellt werden. Eine wesentliche, aber durchaus nicht notwendige (siehe z.B. Lloyd und Smith 1972), Vereinfachung ergibt sich dabei, wenn man das Potential des betrachteten Systems in der Muffintin-Näherung behandelt, d.h. das Potential wird innerhalb der sogenannten Muffintinkugeln, die auf die Gitterplätze zentriert sind, als kugelsymmetrisch und im Bereich zwischen den sich berührenden Kugeln als konstant angenommen. Das konstante Potential im Bereich zwischen den Kugeln wird üblicherweise als Energienullpunkt verwendet.

5.3.1 Einzentrenstreuung

Betrachtet man einen einzelnen Muffintinpotentialtopf im sonst feldfreien Raum, so lautet die entsprechende Integralgleichung für die Greensche Funktion (Gl. (5.53) in Ortsdarstellung)

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) + \int d^3r_1 \int d^3r_2 G_0(\vec{r}, \vec{r}_1, E) t(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E) G_0(\vec{r}_2, \vec{r}', E) \quad (5.69)$$

wobei $G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)$ die Greensche Funktion für das freie Elektron ist

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) = - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\kappa|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (5.70)$$

($\kappa = E^{1/2}$) und die T-Matrix t für die Einzentrenstreuung die Integralgleichung

$$t(\vec{r}, \vec{r}', E) = v(\vec{r})\delta(\vec{r}-\vec{r}') + \int d^3r_1 v(\vec{r}) G_0(\vec{r}, \vec{r}_1, E) t(\vec{r}_1, \vec{r}', E) \quad (5.71)$$

erfüllen muß. Diese Gleichung folgt durch Einsetzen von Gl. (5.50) in Gl. (5.52), wobei der Störoperator $H_1(\vec{r}, \vec{r}')$ durch das Potential $v(\vec{r})\delta(\vec{r}-\vec{r}')$ ersetzt wurde. Iteriert man diese Gleichung, so erhält man die folgende Reihenentwicklung

$$t(\vec{r}, \vec{r}', E) = v(\vec{r})\delta(\vec{r}-\vec{r}') + v(\vec{r}) [G_0(\vec{r}, \vec{r}_1, E) + \int d^3r_1 G_0(\vec{r}, \vec{r}_1, E) v(\vec{r}_1) G_0(\vec{r}_1, \vec{r}', E) \dots] v(\vec{r}') \quad (5.72)$$

wodurch deutlich wird, daß $t(\vec{r}, \vec{r}', E)=0$ ist, falls $\vec{r}$ oder $\vec{r}'$ außerhalb der Muffintinkugel liegt.

Gl. (5.71) ist in der Regel schwierig zu lösen, die 'auf der Energieschale' Matricelemente von t in der Drehimpulsdarstellung erweisen sich jedoch als einfach zu erhaltende und zu interpretierende Größen. Zu ihrer Definition betrachtet man die T-Matrix t in einer Darstellung, die die ebenen Wellen als Basisfunktionen besitzt, d.h. die Fouriertransformierte von $t(\vec{r}, \vec{r}', E)$

$$t(\vec{k}, \vec{k}', E) = \int d^3r \int d^3r' e^{-i\vec{k}\vec{r}} t(\vec{r}, \vec{r}', E) e^{-i\vec{k}'\vec{r}'} \quad (5.73)$$

Diese Matrixelemente sind im allgemeinen für alle $\vec{k}$ und $\vec{k}'$, d.h. für alle Energien k^2 und k'^2 einer einfallenden bzw. auslaufenden ebenen Welle, definiert. Für den Fall, daß $k^2 = k'^2 = E$ gilt, hat man einen elastischen Streuprozess. In diesem Falle gibt $t(\vec{k}, \vec{k}', E)$ die Wahrscheinlichkeit an, mit der eine ebene Welle $|\vec{k}\rangle$ in eine ebene Welle $|\vec{k}'\rangle$ gestreut wird. Diese Situation bezeichnet man als 'auf der Energieschale'. Mit der Entwicklung der Ebenenwellenfunktionen ($Y_L(\hat{r})$ seien reelle Kugelflächenfunktionen und L steht für (l, m_l))

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 4\pi \sum_L i^L j_L(kr) Y_L(\hat{k}) Y_L(\hat{r}) \quad (5.74)$$

läßt sich $t(\vec{k}, \vec{k}', E)$ durch die 'auf der Energieschale' Matrixelemente von t in der Drehimpulsdarstellung

$$t_{LL'}(E) = \int d^3r \int d^3r' j_L(kr) Y_L(\hat{r}) t(\vec{r}, \vec{r}', E) Y_{L'}(\hat{r}') j_{L'}(kr') \quad (5.75)$$

wie folgt ausdrücken

$$t(\vec{k}, \vec{k}', E) = (4\pi)^2 \sum_{LL'} i^{-L-L'} Y_L(\hat{k}) t_{LL'}(E) Y_{L'}(\hat{k}') \quad (5.76)$$

Aus der Reihenentwicklung in Gl. (5.72) für $t(\vec{r}, \vec{r}', E)$ folgt, daß für ein Muffintinpotential $t(\vec{r}, \vec{r}', E)$ nur von r bzw. r' abhängt. Aus Gl. (5.75) sieht man daher, daß $t_{LL'}(E)$ diagonal in L ist und nicht von m_l abhängt.

Für ein Muffintinpotential läßt sich $t_L(E)$ in einfacher Weise durch Koeffizientenvergleich erhalten, wenn man die Streuung einer einzelnen ebenen Welle betrachtet.

Die asymptotische Lösung des Problems besitzt die Form

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e_{i\vec{k}\vec{r}} + f(\vec{k}\vec{r}, E) e^{+i\vec{k}\vec{r}}/kr \quad (5.77)$$

Zerlegt man die ebene Welle $\phi_{EW}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}$ und die auslaufende Kugelwelle $\phi_{KW}(\vec{r}) = f(\vec{k}\vec{r}, E) e^{+i\vec{k}\vec{r}}/kr$ nach dem Drehimpuls, so führt dies zu den Entwicklungen

$$\phi_{EW}(\vec{r}) = \sum_L c_{EW,L} j_1(kr) Y_L(\hat{r}) \quad (5.78)$$

$$\phi_{KW}(\vec{r}) = \sum_L c_{KW,L} h_1^+(kr) Y_L(\hat{r}) \quad (5.79)$$

wobei $j_1(kr)$ und $h_1^+(kr)$ sphärische Bessel- bzw. Hankelfunktionen sind. Die Matrix $t_{LL'}(E)$ ist nun genau die Matrix, die die Koeffizienten $c_{EW,L}$ in die $c_{KW,L}$'s überführt.

$$c_{KW,L} = \sum_{L'} t_{LL'}(E) c_{EW,L'} \quad (5.80)$$

Durch Koeffizientenvergleich zeigt sich, daß die $t_{LL'}(E)$ proportional zu den sogenannten Streuamplituden $f_1(E)$ sind

$$f(\vec{k}\vec{r}, E) = \sum_1 (2l+1) f_1(E) P_1(\vec{k}\vec{r}) \quad (5.81)$$

$$\text{mit } t_{LL'}(E) = t_L(E) \delta_{LL'} = -1/k f_1(E) \quad (5.82)$$

$$\text{und } f_1(E) = \sin \delta_1(E) \exp(i\delta_1(E)) \quad (5.83)$$

wobei die $P_1(x)$ Legendresche Polynome sind. Die in Gl. (5.83) auftretenden Größen $\delta_1(E)$ sind die Phasenverschie-

bungen, die sich aus den Lösungen $R_1(r, E)$ der radialen Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{1}{r} \frac{d^2 r}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E \right) R_1(r, E) = 0 \quad (5.84)$$

ermitteln lassen

$$\delta_1(E) = \arctan \left(\frac{L_1(E) j_1(x) - \kappa j_1'(x)}{L_1(E) n_1(x) - \kappa n_1'(x)} \right) \Big|_{x=x_{MT}} \quad (5.85)$$

Dabei ist $x = \kappa r$, $n_1(x)$ ist die Neumannfunktion, $L_1(E)$ ist die logarithmische Ableitung von $R_1(r, E)$ am Muffintinradius r_{MT} und ' kennzeichnet die Ableitung nach dem Argument x .

Da die Greensche Funktion für das Einzentrenstreu-
problem über Gl. (5.69) mit der T-Matrix t verknüpft ist,
läßt sich $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ durch $t_L(E)$ ausdrücken (z.B. Faulkner
und Stocks 1980)

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_L Z_L(\vec{r}, E) t_L(E) Z_L(E, \vec{r}') \quad (5.86)$$

$$- \sum_L Z_L(\vec{r}_<, E) J_L(\vec{r}_>, E)$$

mit $r_< = \min(r, r')$ und $r_> = \max(r, r')$

wobei $Z_L(\vec{r}, E)$ und $J_L(\vec{r}, E)$ die reguläre und die irreguläre
Lösungen der Schrödingergleichung sind und sich am Muf-
fintinradius glatt an die asymptotischen Lösungen

$$\left[j_L(\kappa r) t_L(E)^{-1} - i \kappa h_L^+(\kappa r) \right] Y_L(\hat{r}) \quad (5.87)$$

$$\text{bzw.} \quad j_L(\kappa r) Y_L(\hat{r}) \quad (5.88)$$

anschließen.

5.3.2 Mehrfachstreuung

Betrachtet man eine Vielzahl von Streuzentren, deren Potentiale $v_i(\vec{r})$ sich nicht überlappen sollen, so lauten die entsprechenden Integralgleichungen für die Greensche Funktion G und T -Matrix T des Problems in Operator-schreibweise

$$G = G_0 + G_0 T G_0 \quad (5.89)$$

bzw.

$$T = \sum_i v_i + \sum_i v_i G_0 T \quad (5.90)$$

Eine Möglichkeit, die zweite Gleichung zu lösen und damit eine Lösung für die erste zu erhalten, ist die Einführung des Streupfadoperators T^{ij} (Gyorffy 1972), durch den sich die T -Matrix oder der Gesamtstreuoperator T wie folgt ausdrücken läßt

$$T = \sum_{i,j} T^{ij} \quad (5.91)$$

Wirkt T^{ij} auf eine am Platz j einlaufende Welle, so entsteht dadurch die am Platz i auslaufende Welle, wobei alle möglichen Streuprozesse, die dazwischen stattfinden, berücksichtigt werden. Durch Einsetzen der letzten Gleichung in Gl. (5.90) kann man eine zu Gl. (5.90) äquivalente Beziehung für den Streupfadoperator erhalten

$$T^{ij} = v_i \delta_{ij} + v_i \sum_k G_0 T^{kj} \quad (5.92)$$

Nimmt man den Term $k=i$ auf der rechten Seite nach links und multipliziert von links mit $(1-v_i G_0)^{-1}$, so ergibt sich

$$T^{ij} = t^i \delta_{ij} + t^i \sum_{k \neq i} G_0 T^{kj} \quad (5.93)$$

wobei t_i der Streuoperator für die Einzentrenstreuung am Potential v_i ist

$$t^i = (1-v_i G_0)^{-1} v_i \quad (5.94)$$

oder
$$t^i = v_i + v_i G_0 t^i \quad (5.95)$$

Innerhalb der Mehrfachstreuungstheorie bildet die Zerlegung des Gesamtstreuoperators T in die Streupfadoperatoren T^{ij} (Gl. (5.91)) die fundamentale Ausgangsgleichung. Sie bietet die Möglichkeit, die Lösung des Mehrfachstreuproblems, d.h. $T(\vec{r}, \vec{r}', E) = \langle \vec{r} | T(E) | \vec{r}' \rangle$, aus der Kenntnis der Lösung der Einzelstreu Probleme $\langle \vec{r} | t(E) | \vec{r}' \rangle$ zu konstruieren. Ganz allgemein läßt sich die Streulösung einer Schrödingergleichung wie folgt anschreiben: $\psi_{\vec{k}} = \phi_{\vec{k}} + \phi_{\vec{k}}^*$; wobei entsprechend der asymptotischen Lösung des Einzelstreuproblems in Gl. (5.77) $\phi_{\vec{k}}$ die gestreute Welle sei. Wie aus Gl. (5.58) folgt, ist $|\phi_{\vec{k}}^* \rangle = G_0 t |\phi_{\vec{k}} \rangle$, d.h. der T -Matrixoperator erzeugt die gestreute Welle aus der einfallenden Welle. Der Operator t^i erzeugt dabei die gestreute Welle auf Grund der Streuung am Einzelpotential v_i , während T die gestreute Welle auf Grund der Streuung am ganzen Kristallpotential $V = \sum_i v_i$ erzeugt. Der Streupfadoperator T^{ij} erzeugt, wenn er auf eine auf den Platz

$\vec{R}_i$ einlaufende Welle wirkt, eine vom Platz $\vec{R}_j$ auslaufende Welle, wobei alle Streuprozesse, die dazwischen stattfinden, berücksichtigt werden. Durch die Doppelsumme über alle Streupfadoperatoren in Gl. (5.91) werden alle auf die einzelnen Gitterplätze j einlaufenden Wellen in von allen Gitterplätzen i auslaufende Wellen übergeführt. Dies ist genau die Wirkung des Gesamtstreuoperators T , was durch Gl. (5.91) zum Ausdruck kommt. Gl. (5.92) ist somit lediglich eine Selbstkonsistenzanforderung an T^{ij} : eine Welle, die bei $\vec{R}_j$ ankommt, läuft danach nach $\vec{R}_i$ entsprechend dem freien Teilchenoperator G_0 , wird dort zu einer einfallenden Welle, um schließlich entsprechend t_i gestreut zu werden. Die Summe aller diese Streuprozesse muß natürlich gleich T^{ij} für $i \neq j$ sein. Ist $i=j$, so ergibt sich außerdem ein direkter Streubeitrag. Der Operator t^i erzeugt die gestreute Welle auf Grund der direkten Streuung bei $\vec{R}_i$ und $\sum_{k \neq i} t^i G_0 T^{kj}$ gibt den Beitrag zur gestreuten Welle an, der dadurch entsteht, daß das gestreute Teilchen nach $\vec{R}_i$ zurückgekehrt ist, nachdem es mehrfach an anderen Stellen $\vec{R}_j$ gestreut wurde.

In Analogie mit den 'auf der Energieschale' Matrixelementen von t^i eines Einzelstreuers lassen sich die entsprechenden Elemente des Streupfadoperators definieren

$$T_{LL}^{ij}(E) = \int d^3r \int d^3r' j_1(kr) Y_L(\hat{r}) T^{ij}(\vec{r}, \vec{r}', E) Y_L(\hat{r}') j_1(kr') \quad (5.96)$$

Ein Zusammenhang dieser Größen und den entsprechenden Matrixelementen von t^i läßt sich aus Gl. (5.93) ableiten (das Argument E wird im folgenden weggelassen)

$$T_{LL'}^{ij} = t_L^i \delta_{ij} \delta_{LL'} + t_L^i \sum_{k \neq i} \sum_{L''} G_{LL''}^{ik} T_{L''L'}^{kj} \quad (5.97)$$

wobei die Strukturkonstanten $G_{LL'}^{ik}$, durch

$$G_{LL'}^{ij} = -4\pi i k \sum_{L''} i^{l-l'-l''} C_{LL'L''} h_1^+(kR_{ij}) Y_{L''}(\hat{R}_{ij}) \quad (5.98)$$

mit den Gauntkoeffizienten

$$C_{LL'L''} = \iint Y_L(\theta, \phi) Y_{L'}(\theta, \phi) Y_{L''}(\theta, \phi) \sin \theta \, d\theta \, d\phi \quad (5.99)$$

und $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_i - \vec{R}_j$
gegeben sind.

Gl. (5.97) ist die fundamentale Gleichung zur Behandlung von Mehrfachstreu Prozessen 'auf der Energieschale', d.h. von elastischen Streu Prozessen. Iteriert man diese Gleichung, so sieht man, daß der Streupfadoperator $T_{LL'}^{ij}$, nur von t_L^i , d.h. von den Phasenverschiebungen $\delta_1(E)$, und den Strukturkonstanten $G_{LL'}^{ij}$, abhängt. Die Strukturkonstanten dagegen hängen nicht vom Potential auf den einzelnen Gitterplätzen ab, sondern nur von der räumlichen Anordnung der Streuzentren. Gl. (5.97) gilt natürlich für beliebige Anordnungen von Streuern. Sie ist damit in gleicher Weise für Cluster von Streuzentren mit geordneter (Ries und Winter 1979) oder amorpher Struktur (Fairlie et al. 1982) wie auch für unendliche Anordnungen von Streuern anwendbar (siehe unten). Die einzige Forderung, die für eine Anwendung von Gl. (5.97) gestellt wird, ist, daß die Streupotentiale $v_i(\vec{r})$ sich nicht überlappen, da sonst die Voraussetzungen, unter denen Gl. (5.97) abgeleitet wurde, nicht erfüllt sind (siehe z.B. Ehrenreich und Schwartz 1976).

Dividiert man Gl. (5.97) durch t_L^i , so erhält man nach Umformen die äquivalente Beziehung

$$\sum_{kL} [(t_L^i)^{-1} \delta_{ik} \delta_{LL} - G_{LL}^{ik}] T_{LL}^{kj} = \delta_{ij} \delta_{LL}, \quad (5.100)$$

Das heißt: Die Matrix T_{LL}^{ij} , läßt sich im allgemeinen durch Invertieren der Matrix $((t_L^i)^{-1} \delta_{ij} \delta_{LL} - G_{LL}^{ik})$ bestimmen. Betrachtet man Übergangsmetalle, so reicht in der Regel eine Drehimpulsentwicklung bis $l_{\max}=2$ völlig aus, so daß die Drehimpuls-Blockmatrizen von T_{LL}^{ij} , die Dimension 9 besitzen. Die Dimension von T_{LL}^{ij} , ist damit gleich neun mal der Anzahl der Streuzentren. Dies schränkt natürlich die direkte Anwendung von Gl. (5.100) auf eine relativ kleine Anzahl von Streuern ein, es sei denn, man kann eine eventuell vorliegende Symmetrie der Anordnung der Streuer ausnutzen (Ries und Winter 1979). Zwei Sonderfälle, bei denen T_{LL}^{ij} , auf anderem Wege bestimmt werden kann, ist der Fall einer periodischen Anordnung von Streuern und der eines Verunreinigungsatoms in einer periodischen Anordnung von Streuern (siehe unten).

5.3.3 Periodisches Potential

Sind alle Einzelstreuer auf einem periodischen Gitter platziert und werden sie alle durch dieselbe T-Matrix t_L^i beschrieben, so vereinfacht sich Gl. (5.100) wie folgt

$$\sum_{kL} [(t_L)^{-1} \delta_{ik} \delta_{LL} - G_{LL}^{ik}] T_{LL}^{kj} = \delta_{ij} \delta_{LL}, \quad (5.101)$$

Diese Gleichung läßt sich mittels Gitterfouriertransformation lösen. Dazu definiert man

$$T_{LL}(\vec{k}) = 1/N \sum_{i,j} \exp(-i\vec{k}\vec{R}_{ij}) T_{LL}^{ij}, \quad (5.102)$$

$$G_{LL}(\vec{k}) = 1/N \sum_{i,j} \exp(-i\vec{k}\vec{R}_{ij}) G_{LL}^{ij}, \quad (5.103)$$

Dann ist umgekehrt

$$T_{LL}^{ij} = 1/N' \sum_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{R}_{ij}) (\underline{M}(\vec{k}))_{LL}^{-1}, \quad (5.104)$$

$$\text{mit } M_{LL}(\vec{k}) = t_L^{-1} \delta_{LL} - G_{LL}(\vec{k}) \quad (5.105)$$

Die Matrix $\underline{M}(\vec{k})$ von Gl. (5.105) ist nichts anderes als die KKR-Matrix (Korringa 1947, Kohn und Rostoker 1954). Ist die Determinante dieser Matrix bei Betrachtung eines reinen Metalls gleich Null (KKR-Bedingung), so wird dadurch ein Eigenzustand des Systems angezeigt (siehe hierzu Gyorffy und Stocks 1979 oder Weinberger und Gonis 1985).

Im Grenzfall $N' \rightarrow \infty$ geht die Summation in Gl. (5.104) in ein Integral über

$$T_{LL}^{ij} = v_{BZ}^{-1} \int d^3k \exp(i\vec{k}\vec{R}_{ij}) (\underline{M}(\vec{k}))_{LL}^{-1}, \quad (5.106)$$

womit man die Bestimmung des Streupfadoperators für ein periodisches System von Streuern durch eine Integration im reziproken Raum ausgedrückt hat.

5.3.4 Verunreinigungsatom in einem periodischen Potential

Sitzt am Ursprung eines sonst perfekten Gitters von C-Atomen ein A-Atom, so wird Gl. (5.100) zu

$$T_{LL'}^{ij} = t_{LL'}^C \delta_{ij} \delta_{LL'} + t_{LL'}^C \sum_k \sum_{L''} G_{LL''}^{ik} T_{L''L'}^{kj} \quad (5.107)$$

$$+ \delta_{i0} (t_{LL'}^A \delta_{LL'} - t_{LL'}^C) (\delta_{0j} + \sum_k \sum_{L''} G_{LL''}^{0k} T_{L''L'}^{kj})$$

Da das System nicht mehr translationsinvariant ist, muß zu einer Bestimmung von $T_{LL'}^{00,A}$ die volle Gittertransformation angewendet werden

$$T_{LL'}(\vec{k}, \vec{k}') = 1/N \sum_{i,j} \exp(-i\vec{k}\vec{R}_i) T_{LL'}^{ij} \exp(-i\vec{k}'\vec{R}_j) \quad (5.108)$$

$$T_{LL'}^{ij} = 1/N' \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \exp(i\vec{k}\vec{R}_i) T_{LL'}(\vec{k}, \vec{k}') \exp(i\vec{k}'\vec{R}_j) \quad (5.109)$$

Diese Gleichungen besitzen die Lösung (Ehrenreich und Schwartz 1976)

$$\underline{T}^{00,A} = \underline{D}^A \underline{T}^{00,C} \quad (5.110)$$

$$\text{mit } \underline{D}^A = [\underline{1} + \underline{T}^{00,C} ((\underline{t}^A)^{-1} - (\underline{t}^C)^{-1})]^{-1} \quad (5.111)$$

wobei die Größen in Gl. (5.110) und (5.111) Blockmatrizen in den Drehimpulsindizes L sind und $\underline{T}^{00,C}$ der Streupfadoperator für den reinen C-Kristall ist.

5.3.5 Zusammenhang zwischen der Greenschen Funktion und dem Streupfadoperator

Da die Greensche Funktion über die Integralgleichung (5.89) mit dem Streupfadoperator T^{ij} verknüpft ist, sollte für das Mehrfachstreuproblem die Greensche Funktion in ähnlicher Weise durch den Streupfadoperator ausdrücken lassen, wie bei der Einzentrenstreuung durch die T-Matrix t . Wie z.B. von Faulkner und Stocks (1980) gezeigt wurde, läßt sich durch Umformen von Gl. (5.89) und Einsetzen der Einzentren-Greenschen Funktion (Gl. (5.86)) eine solche Beziehung ableiten:

$$G(\vec{r}_n, \vec{r}'_m, E) = \sum_{LL'} z_L^n(\vec{r}_n, E) T_{LL'}^{nm}(E) z_L^m(\vec{r}'_m, E) \quad (5.112)$$

$$- \sum_L z_L^n(\vec{r}_<, E) J_L^n(\vec{r}_>, E) \delta_{nm}$$

mit $r_< = \min(r_n, r'_n)$ und $r_> = \max(r_n, r'_n)$

Dieser Ausdruck ist gültig, solange $\vec{r}_n$ bzw. $\vec{r}'_m$ innerhalb der Zelle mit dem Index n bzw. m liegen. Die Funktionen $z_L^n(\vec{r}_n, E)$ und $J_L^n(\vec{r}_n, E)$ sind nun Lösungen zu dem Potential $v_n(\vec{r})$ in der Zelle n .

Vergleicht man den Ausdruck für die Greensche Funktion für die Einzentrenstreuung (Gl. (5.86)) mit dem obigen Ausdruck, so stellt man fest, daß bei der Mehrfachstreuung der Streupfadoperator offenbar das Gegenstück zur T-Matrix der Einzentrenstreuung ist.

5.4 Legierungen

Bei einer Anwendung der obigen Formulierungen für die Greensche Funktion auf statistisch ungeordnete Legierung ist, es notwendig eine Mittelung über alle möglichen Konfigurationen durchzuführen, um die ensemblegemittelte Greensche Funktion zu erhalten. Dieser Mittelwert läßt sich direkt durch Gleichung (5.112) ausdrücken, wenn man über alle möglichen Konfigurationen mittelt und dabei eine herausgegriffene Zelle n immer mit einem A- bzw. einem B-Atom besetzt

$$\langle G(\vec{r}, \vec{r}', E) \rangle = x_A \langle G(\vec{r}, \vec{r}', E) \rangle_{nA} + x_B \langle G(\vec{r}, \vec{r}', E) \rangle_{nB} \quad (5.113)$$

mit

$$\begin{aligned} \langle G(\vec{r}, \vec{r}', E) \rangle_{nA} = & \sum_{LL'} z_L^A(\vec{r}_n, E) \langle T_{LL}^{nn}(E) \rangle_{nA} z_L^A(\vec{r}_m', E) \\ & - \sum_L z_L^A(\vec{r}_n, E) J_L^A(\vec{r}_n, E) \delta_{nm} \end{aligned} \quad (5.114)$$

und entsprechend für $\langle G(\vec{r}, \vec{r}', E) \rangle_{nB}$. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die Vektoren $\vec{r}$ und $\vec{r}'$ innerhalb der Zelle n liegen. Der entsprechende Ausdruck für die nicht-Platzdiagonale Greensche Funktion (siehe Kap. 6.1), d.h. für $\vec{r}$ in Zelle n und $\vec{r}'$ in Zelle m mit $n \neq m$, ist bei Faulkner und Stocks (1980) zu finden.

Der Ausdruck in Gl. (5.114) ist zunächst vollkommen allgemein gültig. Führt man nun die sogenannte 'single-site'-Näherung ein, so vereinfacht sich das Problem die Mittelwerte $\langle T_{LL}^{nn}(E) \rangle_{nA}$ zu bestimmen drastisch. In

der 'single-site'-Näherung wird $\langle T_{LL}^{nn}, (E) \rangle_{nA}$ bestimmt, indem man auf alle Gitterplätze bis auf n einen 'effektiven' Streuer C mit der effektiven T-Matrix t^C setzt. Um nun $\langle T_{LL}^{nn}, (E) \rangle_{nA}$ zu erhalten, hat man nun nur das Verunreinigungsproblem zu lösen. Im Falle einer periodischen Anordnung der Streuer läßt sich das Ergebnis leicht angeben (siehe Gl. (5.110) und (5.111))

(5.115)

$$\langle T_{LL}^{nn}, (E) \rangle_{nA} = [\underline{1} - \underline{T}^{nn,C} ((\underline{t}^A)^{-1} - (\underline{t}^C)^{-1})]^{-1} \underline{T}^{nn,C}$$

wobei $\underline{T}^{nn,C}$ der Streupfadoperator des effektiven Mediums ist. Von diesem effektiven Medium wird zunächst nur gefordert, daß es zu einer möglichst guten Näherung für den Ausdruck in Gl. (5.113) führt. Einige Möglichkeiten ein solches effektives Medium zu erhalten, werden im folgenden beschrieben.

Macht man von der single-site-Näherung Gebrauch, so vernachlässigt man zunächst alle Nahordnungseinflüsse auf $\langle T_{LL}^{nn}, (E) \rangle_{nA}$. Eine Möglichkeit solche Einflüsse im nachhinein zu berücksichtigen, soll am Ende des Abschnitts kurz skizziert werden.

5.4.1 Starrbandmodell und

Virtual Crystal Approximation VCA

Der wohl erste Versuch die elektronischen Eigenschaften von Legierungen zu beschreiben war das Starrbandmodell von Mott (1964). Bei diesem einfachen Legie-

rungsmodell wurde angenommen, daß die elektronische Struktur einer binären Legierung gleich der der beiden Komponenten sei und daß die Fermienergie der Legierung nur durch die mittlere Valenzelektronenzahl bestimmt wird. Erstaunlicherweise scheint das Starrbandmodell in der Lage zu sein, eine Vielzahl von experimentellen Befunden zu erklären. Angewendet auf CuNi zum Beispiel, erklärt dieses Modell den magnetischen Phasenübergang dieses Systems durch die Auffüllung des Ni d-Bandes bei Zulegieren von Cu. Mit zunehmendem Cu-Gehalt wird dadurch die Zustandsdichte an der Fermikante immer geringer, bis letzten Endes das Stonerkriterium nicht mehr erfüllt ist. Andere Beispiele, für die das Starrbandmodell scheinbar eine Erklärung liefert ist die Konzentrationsabhängigkeit des elektronischen Anteils der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität der Legierungen CuPd, AgPd, AuPt und auch AgPt. Selbst bei dem System PdH läßt sich dem Anschein nach das Starrbandmodell zur Erklärung der Konzentrationsabhängigkeit des elektronischen Anteils der spezifischen Wärme und der Suszeptibilität heranziehen. Natürlich zeigen experimentelle Untersuchungsmethoden, die nicht nur die elektronische Struktur an der Fermikante ausmessen, sondern entweder das ganze Leitungsband abtasten (z.B. Photoemission) oder die einzelnen Komponenten getrennt beleuchten (z.B. NMR) können, sehr deutlich, daß das Starrbandmodell, von sehr wenigen Ausnahmen abgesehen, keine adäquate Beschreibung der elektronischen Struktur einer Legierung liefern kann.

Die einfachste Möglichkeit, um über das Starrband-

modell hinaus zu gehen, ist die Verwendung der Näherung des virtuellen Kristalls (Nordheim 1931, Muto 1938). Bei dieser sehr einfachen Legierungstheorie bestimmt man das effektive Medium einfach dadurch, daß man die Potentiale der Legierungspartner entsprechend ihrer Konzentration mittelt

$$V_{VCA}(\vec{r}) = x_A V_A(\vec{r}) + x_B V_B(\vec{r}) \quad (5.116)$$

Da die Blochsymmetrie dadurch gewahrt bleibt, läßt sich natürlich die Bandstruktur einer Legierung bei diesem Modell mit den üblichen Rechenmethoden für reine Metalle (APW, KKR, ...) berechnen. Da beide Komponenten der Legierung durch eine einheitliche Bandstruktur beschrieben werden, ist die VCA offensichtlich nur eine verbesserte Version des Starrbandmodells. Sie wird daher nur eine vernünftige Beschreibung einer Legierung ermöglichen, wenn die Potentiale der Legierungspartner nicht allzu sehr voneinander verschieden sind.

Die Einführung des Ansatzes für das gemittelte Kristallpotential in Gl. (5.116) läßt sich mittels der Rayleigh-Schrödingerschen Störungstheorie rechtfertigen. Eine nähere Betrachtung der mathematischen Grundlagen der Störungstheorie zeigt jedoch, daß sie im Falle des Legierungsproblems nicht notwendigerweise zu einer korrekten Lösung führt. Der Grund dafür ist, grob gesprochen, daß der Charakter der Eigenzustände einer ungeordneten Legierung zu sehr verschieden ist von dem eines geordneten Systems, das bei der obigen Vorgehensweise den Ausgangspunkt bildet. Es ist daher nicht möglich mit

einer endlichen Zahl von Störtermen eine Transformation vom System der einen Eigenzustände in das der anderen zu erreichen (Faulkner 1982).

5.4.2 Averaged T-Matrix Approximation ATA

Diese von Korringa (1958) vorgeschlagene Legierungstheorie, läßt sich durch die Mittelung der Mehrfachstreuingleichungen über ein Ensemble von Legierungen unter Zuhilfenahme einiger vereinfachender Annahmen ableiten. Ausgedrückt durch die T-Matrix der Einzelstreuung besteht sie einfach in der Aussage, daß man die T-Matrix t^{ATA} der Streuer des effektiven ATA-Mediums dadurch erhält, daß man die T-Matrizen der Komponenten der Legierung mittelt

$$t^{ATA} = x_A t^A + x_B t^B \quad (5.117)$$

Da man wieder ein effektives Medium erhalten hat, das Gitterperiodizität besitzt, läßt sich der ATA-Streupfadoperator aus Gl. (5.106) erhalten. Im Gegensatz zur VCA sind die entsprechenden effektiven Phasenverschiebungen $\delta_1^{ATA}(E)$ und auch das effektive Potential nicht mehr rein reell, so, daß die üblichen Bandstrukturmethoden in Verbindung mit der ATA nicht mehr verwendbar sind. Insgesamt bringt die ATA gegenüber der VCA zwar einen wesentlichen Fortschritt, jedoch besitzt auch diese Legierungstheorie einige Schwachstellen (siehe z.B. Faulkner 1982), weshalb sie heute kaum noch verwendet wird.

5.4.3 Coherent Potential Approximation CPA

Die mit Abstand erfolgreichste und offensichtlich bestmögliche (Velicky et al. 1968) single-site Legierungstheorie die mittlerweile zur Verfügung steht, ist die von Soven (1967) vorgeschlagene Näherung des kohärenten Potentials (CPA). Der wesentliche und notwendige Fortschritt der CPA gegenüber der ATA, besteht darin daß sie in der Lage ist, die Bewegung eines Elektrons zwischen den Streuprozessen selbstkonsistent zu erfassen. Bei der ATA 'weiß' das Elektron erst beim Streuprozess selbst, daß es sich in einer Legierung befindet. Dies äußert sich z.B. dadurch, daß im Gegensatz zur CPA (siehe unten) die Gittersymmetrie des betrachteten Systems nicht in die T-Matrix t^{ATA} des effektiven ATA-Streuers eingeht.

Bei der CPA wird von einem effektiven Potential ausgegangen $v_{CPA}(\vec{r}, E)$, das in jeder Gitterzelle gleich sein soll bis auf die Zentralzelle, in der ein Atom der Legierungskomponente A sitzen soll. Ein Elektron, das sich diesem effektiven Medium 'angepaßt' hat, durchläuft das Gitter ungestört bis es auf die Zentralzelle kommt, wo es am 'Verunreinigungsatom' A gestreut wird. Die entsprechende T-Matrix T^A , die die Extrastreuung durch $v_A(\vec{r})$ in dem System der effektiven Potentiale $v_{CPA}(\vec{r}, E)$ beschreibt, hängt damit von $v_{CPA}(\vec{r}, E)$ und von $v_A(\vec{r})$ ab. In der selben Weise läßt sich eine Matrix T^B definieren. Die Grundforderung der CPA kann nun wie folgt ausgedrückt werden

$$x_A T^A + x_B T^B = 0 \quad (5.118)$$

d.h. im Mittel soll eine in das effektive CPA-Medium eingebettete Komponente A oder B keine zusätzliche Streuung hervorrufen. Diese Gleichung kann als Bestimmungsgleichung für das 'kohärente' Potential $v_{\text{CPA}}(\vec{r}, E)$ aufgefaßt werden. Bei einer tatsächlichen Anwendung der CPA taucht $v_{\text{CPA}}(\vec{r}, E)$ jedoch nicht auf, da man Gl. (5.118) auch in der äquivalenten Form

$$x_A \underline{\underline{T}}^{00,A} + x_B \underline{\underline{T}}^{00,B} = \underline{\underline{T}}^{00,\text{CPA}} \quad (5.119)$$

ausdrücken kann. Da $\underline{\underline{T}}^{00,\text{CPA}}$ durch

$$\underline{\underline{T}}_{\text{LL}}^{00,\text{CPA}} = v_{\text{BZ}}^{-1} \int d^3k [(\underline{\underline{t}}^{\text{CPA}})^{-1} - \underline{\underline{G}}(\vec{k})]_{\text{LL}}^{-1}, \quad (5.120)$$

und $\underline{\underline{T}}^{00,A(B)}$ durch

$$\underline{\underline{T}}^{00,A(B)} = \underline{\underline{D}}^{A(B)} \underline{\underline{T}}^{00,\text{CPA}} \quad (5.121)$$

mit $\underline{\underline{D}}^{A(B)} = [\underline{\underline{1}} + \underline{\underline{T}}^{00,\text{CPA}} ((\underline{\underline{t}}^{A(B)})^{-1} - (\underline{\underline{t}}^{\text{CPA}})^{-1})]^{-1}$ (5.122)

gegeben ist, hat man nun im Gegensatz zur ATA ein gekoppeltes Gleichungssystem für den effektiven Streupfadoperator $\underline{\underline{T}}^{00,\text{CPA}}$ bzw. die effektive T-Matrix $\underline{\underline{t}}^{\text{CPA}}$ zu lösen. Beschränkt man sich in der Drehimpulsentwicklung auf $l_{\text{max}}=2$, so ist $\underline{\underline{T}}_{\text{LL}}^{00}$ bei kubischer Symetrie diagonal in L und besitzt vier unabhängige Komponenten (entsprechend den irreduziblen Darstellungen a_{1g} , t_{1u} , t_{2g} und e_g , siehe Abb. 5.2).

	a_{1g}				t_{1u}				t_{2g}				e_g				
	Γ_1				Γ_{15}				Γ'_{25}				Γ_{12}				Γ
	1	1	2	3	1	2	1	3	2	1	3	2	2	2	2	2	n
	0	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1
Γ	n 1																
Γ_1	1	0	a														
Γ_{15}	1	1		b													
	2	1			b												
	3	1				b											
Γ'_{25}	1	2					c										
	2	2						c									
	3	2							c								
Γ_{12}	1	2											d				
	2	2												d			

Abb. 5.2 Matrixstruktur von $\underline{T}^{00,C}$ und $\underline{t}^{CPA}$ für kubische Symmetrie in der L-Darstellung ($L=(1, m_1)$).

Da $\underline{t}^{CPA}$ über die obigen Gleichungen mit $\underline{T}^{00}$ gekoppelt ist, besitzt auch $\underline{t}^{CPA}$ vier voneinander unabhängige Komponenten.

Verwendet man die CPA-Näherung, wie hier, in Verbindung mit der Mehrfachstreuungstheorie für ein unendliches, ungeordnetes System von Streuern, die auf einem periodischen Gitter angeordnet sind (Gl. (5.119) bis (5.122)), so spricht man in Analogie zur KKR-Bandstrukturmethode vom KKR-CPA-Verfahren.

5.4.4 Berücksichtigung von Nahordnung im Rahmen der CPA

Ein einfacher Weg um in Verbindung mit der CPA auch Nahordnungseffekte untersuchen zu können, wurde in jüngster Zeit von Gonis et al. (1984) entwickelt. Grundidee ist es Gl. (5.121)

(5.123)

$$\underline{\underline{T}}^{00,A} = [\underline{\underline{1}} + \underline{\underline{T}}^{00,CPA} ((\underline{\underline{t}}^A)^{-1} - (\underline{\underline{t}}^{CPA})^{-1})]^{-1} \underline{\underline{T}}^{00,CPA}$$

zur Bestimmung des Streupfadoperators eines in ein effektives Medium eingebetteten Atoms, auf den Fall eines eingebetteten Clusters von Atomen zu verallgemeinern. Dies führt auf einen vollkommen analogen Ausdruck der Gestalt

$$\underline{\underline{T}}^{AB} = [\underline{\underline{1}} + \underline{\underline{T}}^C ((\underline{\underline{t}}^{AB})^{-1} - (\underline{\underline{t}}^C)^{-1})]^{-1} \underline{\underline{T}}^C \quad (5.124)$$

wobei die dabei auftretenden Größen Matrizen sind, die mit den Nummern der Clusteratome indiziert sind. Die Elemente dieser Matrizen sind wiederum Matrizen in den Drehimpulsquantenzahlen L . Die Matrizen $\underline{\underline{t}}^C$ und $\underline{\underline{t}}^{AB}$ sind diagonal in den Platzindizes und bestehen aus den effektiven T -Matrizen $\underline{\underline{t}}^C$ des effektiven Mediums, bzw. der Atome A und B, $\underline{\underline{t}}^A$ bzw. $\underline{\underline{t}}^B$. Die Matrix $\underline{\underline{t}}^{AB}$ enthält damit die Information über die atomare Konfiguration des Clusters. Die Matrix $\underline{\underline{T}}^C$ ist das Clustergegenstück zum CPA-Streupfadoperator, wobei die Elemente von $\underline{\underline{T}}^C$ durch

$$T_{LL'}^{ij} = v_{BZ}^{-1} \int d^3k \exp(i\vec{k}\vec{R}_{ij}) [(\underline{\underline{t}}^C)^{-1} - \underline{\underline{G}}(\vec{k})]_{LL'}^{-1} \quad (5.125)$$

gegeben sind. Die Elemente der Matrix $\underline{T}^{AB}$ können nun verwendet werden, um die elektronischen Eigenschaften einer Komponente A bzw. B, die von einer vorgegebenen atomaren Konfiguration umgeben ist, zu bestimmen.

Im Prinzip könnte man die obigen Gleichungen selbstkonsistent lösen. Wegen des dazu notwendigen großen Aufwandes wurden bislang jedoch die effektiven $\underline{t}^C$'s durch $\underline{t}^{CPA}$ ersetzt (Gonis et al. 1984, Gonis 1984).

5.5 Relativistische Verallgemeinerung der Mehrfachstreutheorie

Betrachtet man Legierungen aus Elementen hoher Ordnungszahl, so ist von den Eigenschaften der reinen Komponenten her zu erwarten, daß sich der Einfluß relativistischer Effekte auch in der Bandstruktur der Legierung niederschlägt. So ist z.B. die Spin-Bahn-Aufspaltung des d-Leitungsbandes von Au ($Z=79$) mit etwa 3 eV fast halb so groß wie die Weite des 5d-Bandes von Au (etwa 7eV). Offensichtlich ist es daher notwendig, bereits für Legierungen mit Komponenten aus der 5d-Übergangsmetallreihe eine relativistische Beschreibung der Bandstruktur zu verwenden. Für reine Metalle stehen bereits seit langem relativistische Verallgemeinerungen der gängigen Bandstrukturmethoden (z.B. APW: Loucks 1965, KKR: Onodera und Okazaki 1966a, Takada 1966) zur Verfügung. Die wesentlichen Unterschiede, die sich bei einer relativistischen Verallgemeinerung des KKR-CPA-Verfahrens für ungeordnete Legierungen (Staunton et al. 1980) ergeben, sollen im weiteren kurz dargestellt werden.

5.5.1 Einzentrenstreuung

Ausgangspunkt einer relativistischen Mehrfachstreutheorie ist die Diracgleichung bzw. die relativistischen Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left(\vec{\alpha} \vec{p} + \beta mc^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}, E) = W \psi(\vec{r}, E) \quad (5.126)$$

Dabei sind $\underline{\underline{a}}_i$ und $\underline{\underline{\beta}}$ 4×4 Matrizen

$$\underline{\underline{a}}_i = \begin{pmatrix} 0 & \underline{\underline{\sigma}}_i \\ \underline{\underline{\sigma}}_i & 0 \end{pmatrix} \quad \underline{\underline{\beta}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{1}}_2 & 0 \\ 0 & -\underline{\underline{1}}_2 \end{pmatrix} \quad (5.127)$$

$\underline{\underline{\sigma}}_i$ sind die Paulimatrizen und $\underline{\underline{1}}_n$ ist eine n-dimensionale Einheitsmatrix. W ist die Gesamtenergie eines Elektrons, $E = W - mc^2$ ist die Energie ohne die Ruheenergie des Elektrons und $\psi(\vec{r}, E)$ ist die vierkomponentige Wellenfunktion.

Wie bei der nichtrelativistischen Formulierung ergibt sich eine wesentliche Vereinfachung des Formalismus, wenn man für das Potential die Muffintinnäherung heranzieht. Im Bereich des Muffintinpotentials läßt sich dann die Wellenfunktion als Überlagerung von Lösungen des Zentralfeldproblems $\psi_{\kappa m_j}(\vec{r}, E)$ (Rose 1961)

$$\psi_{\kappa m_j}(\vec{r}, E) = \begin{pmatrix} g_{\kappa}(r, E) \chi_{\kappa m_j}(\hat{r}) \\ i f_{\kappa}(r, E) \chi_{-\kappa m_j}(\hat{r}) \end{pmatrix} \quad (5.128)$$

die durch die Quantenzahlen j , m_j und κ klassifiziert werden, darstellen. Die Spin-Kugelflächenfunktionen $\chi_{\kappa m_j}(\hat{r})$ in Gl. (5.128) sind Linearkombinationen von Produkten der (komplexen) Kugelflächenfunktionen $Y_L(\hat{r})$ mit den Spinfunktionen $\chi(m_s)$

$$\chi_{\kappa m_j}(\hat{r}) = \sum_{m_s} C(11/2j; m_1 m_s) Y_L(\hat{r}) \chi(m_s) \quad (5.129)$$

$$\text{mit} \quad \chi\left(\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \chi\left(-\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (5.130)$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten $C(11/2j; m_1 m_s)$ die Glebsch-Gordan-Koeffizienten sind (Rose 1961). Die Radialfunktionen $g_{\kappa}(r, E)$ und $f_{\kappa}(r, E)$ werden als große und kleine Komponente der Wellenfunktion bezeichnet und sind

Lösungen der radialen Dirac-Gleichungen (in atomaren Rydberg-Einheiten mit $m=1/2$, $e^2=2$, $c=2/a$, a : Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante (siehe z.B. Loucks 1967); die Energie wird bei dieser Festlegung in Rydberg und nicht in Hartree angegeben)

$$\frac{dg_{\kappa}(r,E)}{dr} = (\kappa+1) \frac{g_{\kappa}(r,E)}{r} + \left(\frac{E-V(r)}{c^2}+1\right)cf_{\kappa}(r,E) \quad (5.131)$$

$$\frac{df_{\kappa}(r,E)}{dr} = (\kappa-1) \frac{f_{\kappa}(r,E)}{r} - \frac{E-V(r)}{c} g_{\kappa}(r,E) \quad (5.132)$$

Die Quantenzahlen κ , j , l und m_j schließlich sind wie folgt miteinander verknüpft

$$\begin{array}{llll} j = |\kappa| - 1/2 & -j \leq m_j \leq +j \\ \kappa > 0: & l = \kappa & \bar{l} = \kappa - 1 & S_{\kappa} = +1 & j = l - 1/2 \\ \kappa < 0: & l = -\kappa - 1 & \bar{l} = -\kappa & S_{\kappa} = -1 & j = l + 1/2 \end{array}$$

Die erlaubten Werte, die für κ bzw. l und j auftreten können, sind

$$\begin{array}{cccccccc} \kappa & = & -1 & 1 & -2 & 2 & -3 & 3 & \dots \\ l_j & = & s_{1/2} & p_{1/2} & p_{3/2} & d_{3/2} & d_{5/2} & f_{5/2} & \dots \end{array}$$

Die Normierung der Partialwellen innerhalb der Muffintinkugel erfolgt nun so, daß sie glatt an die Streulösungen

$$\psi_{\kappa m_j}(\vec{r}, E) = I_{\kappa m_j}(\vec{r}, E) t_{\kappa}(E)^{-1} - i \kappa H_{\kappa m_j}(\vec{r}, E) \quad (5.133)$$

außerhalb der Kugel anschließen. Die beiden Funktionen $I_{\kappa m_j}(\vec{r}, E)$ und $H_{\kappa m_j}(\vec{r}, E)$ lassen sich durch die sphärischen Bessel- und Hankelfunktionen ausdrücken

$$I_{\kappa m_j}(\vec{r}, E) = \begin{pmatrix} j_1(\kappa r) x_{\kappa m_j}(\hat{r}) \\ i S_{\kappa} \kappa / c j_1(\kappa r) x_{-\kappa m_j}(\hat{r}) \end{pmatrix} \quad (5.134)$$

$$H_{\kappa m_j}(\vec{r}, E) = \begin{pmatrix} h_1^+(\kappa r) x_{\kappa m_j}(\hat{r}) \\ i S_{\kappa} \kappa / c h_1^+(\kappa r) x_{-\kappa m_j}(\hat{r}) \end{pmatrix} \quad (5.135)$$

wobei der Impuls $p = [E(1+E/c^2)]^{1/2}$ durch $\kappa = E^{1/2}$ ersetzt wurde, d.h. E gegen mc^2 vernachlässigt wurde.

Die T-Matrix $t_{\kappa}(E)$ wird nun durch die relativistische Phasenverschiebung $\delta_{\kappa}(E)$ bestimmt

$$t_{\kappa}(E) = -\kappa^{-1} \sin(\delta_{\kappa}(E)) e^{i\delta_{\kappa}(E)} \quad (5.136)$$

wobei sich wiederum $\delta_{\kappa}(E)$ aus den Radialfunktionen $g_{\kappa}(r, E)$ und $f_{\kappa}(r, E)$ erhalten läßt

$$\delta_{\kappa}(E) = \arctan \left(\frac{cf_{\kappa}(r, E)j_1(x) - \kappa S_{\kappa} g_{\kappa}(r, E)j_1(x)}{cf_{\kappa}(r, E)n_1(x) - \kappa S_{\kappa} g_{\kappa}(r, E)n_1(x)} \right) \Big|_{x=x_{MT}} \quad (5.137)$$

Offensichtlich entspricht das Verhältnis $cf_{\kappa}(r, E)/g_{\kappa}(r, E)$ in diesem Ausdruck genau der logarithmischen Ableitung der radialen Wellenfunktion im nichtrelativistischen Fall (vgl. Gl. (5.85)).

5.5.2 Mehrfachstreuung

Verwendet man die obigen Spin-Kugelflächenfunktionen $x_{\kappa m_j}(\hat{r})$ als Basisfunktionen, so läßt sich für das Mehrfachstreuproblem $V(\vec{r}) = \sum_i V_i(\vec{r})$ in dieser Drehimpulsdarstellung (der Λ -Darstellung $\Lambda = (\kappa, m_j)$) eine zu Gl. (5.100)

völlig analoge Bestimmungsgleichung für den relativistischen Streupfadoperator $T_{\Lambda\Lambda}^{ij}$, finden

$$\sum_{k\Lambda''} [(t_{\Lambda}^i)^{-1} \delta_{ik} \delta_{\Lambda\Lambda''} - G_{\Lambda\Lambda''}^{ik}] T_{\Lambda\Lambda''}^{kj} = \delta_{ij} \delta_{\Lambda\Lambda} \quad (5.138)$$

Verwendet man statt der Λ -Darstellung eine Darstellung, bei der als Basisfunktionen $\chi_{\Gamma n \kappa}(\vec{r}, \sigma)$ geeignete Linearkombinationen der Spin-Kugelflächenfunktionen

$$\chi_{\Gamma n \kappa}(\vec{r}, \sigma) = \sum_{m_j} C_{\Gamma n \kappa m_j} \chi_{\kappa m_j}(\vec{r}, \sigma) \quad (5.139)$$

verwendet werden, so läßt sich die Symmetrie des betrachteten Systems ausnutzen. Kennzeichnet Γ die irreduziblen Darstellungen der jeweiligen Doppelgruppe, so nimmt der Platz-diagonale ($i=j$) Streupfadoperator in der neuen γ -Darstellung ($\gamma=(\Gamma, n, \kappa)$) die Form

$$T_{\gamma\gamma}^{00}(E) = T_{\Gamma n \kappa \Gamma' n' \kappa'}^{00}(E) \delta_{nn'} \delta_{\Gamma\Gamma'} \quad (5.140)$$

an (Staunton et al. 1980). Für kubische Systeme wurden die Entwicklungskoeffizienten $C_{\Gamma n \kappa m_j}$ von Onodera und Okazaki (1966b) angegeben. Die spezielle Form, die sich in diesem Fall für die Matrix $T_{\gamma\gamma}^{00}(E)$ ergibt, ist in Abb. 5.3 dargestellt. Natürlich erleichtern diese Eigenschaften von $T_{\gamma\gamma}^{00}(E)$ die Durchführung einer relativistischen KKR-CPA-Rechnung erheblich. Für die Lösung der relativistischen CPA-Gleichungen, die den Gl. (5.119) und (5.120) entsprechen, bedeutet dies insbesondere, daß nur sechs voneinander unabhängige Gleichungen gelöst werden müssen, wenn man sich bei kubischer Symmetrie auf $l_{\max}=2$ be-

schränkt. Wie aus Gl. (5.140) und der Abb. 5.3 zu sehen ist können bei $T_{YY}^{00}(E)$ und damit auch bei $t_{YY}^{CPA}(E)$ immer noch Elemente auftreten, die nichtdiagonal in κ sind. Diese sogenannten 'spin-flip'-Komponenten besitzen kein nichtrelativistisches Gegenstück und spielen nur dann eine Rolle, wenn die Spin-Bahnkopplung bei den Legierungspartner stark unterschiedlich ist (Holzwarth 1974).

	6^+	6^-	8^-	7^+	8^+	8^+	Γ									
	1	2	1	2	3	4	1	2	3	4	n					
	1/2	1/2	3/2	5/2	3/2	5/2	j									
	0	0	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	l
Γ	n	j	1													
6^+	1	1/2	0	a												
	2			a												
6^-	1	1/2	1		b											
	2				b											
8^-	1	3/2	1			c										
	2					c										
	3						c									
	4							c								
7^+	1	5/2	2					d								
	2							d								
8^+	1	3/2	2						e							
	2								e							
	3									e						
	4										e					
8^+	1	5/2	2									f				
	2											f				
	3												f			
	4													f		

Abb. 5.3 Matrixstruktur von $T_{\Lambda\Lambda}^{00, CPA}$ und $t_{\Lambda\Lambda}^{CPA}$ für kubische Symmetrie in der γ -Darstellung

Bei kugelsymmetrischen Potentialen ist im Gegensatz zu $t_{YY}^{CPA}(E)$ bzw. $t_{\Lambda\Lambda}^{CPA}(E)$ die T-Matrix der Komponenten $t_{YY}^{A(B)}(E)$ bzw. $t_{\Lambda\Lambda}^{A(B)}(E)$ vollkommen diagonal in den Indizes γ bzw. Λ . Dies gilt nicht für die L-Darstellung (L=

(l, m_l, m_s)) deren Basisfunktionen Produkte der reellen Kugelflächenfunktionen und der Spinfunktionen sind. Ein Vorteil dieser Darstellung ist jedoch, daß die Strukturkonstanten in ihr eine besonders einfache Form

$$G_{LL}(\vec{k}, E) = G_{LL}(\vec{k}, E) \delta_{m_s m'_s} \quad (5.141)$$

besitzen (Onodera und Okazaki 1966a), wobei die $G_{LL}(\vec{k}, E)$ die nichtrelativistischen Strukturkonstanten sind. Man kann daher die Strukturkonstanten in der γ -Darstellung durch eine einfache Basistransformation aus denen der L -Darstellung erhalten.

5.5.3 Greensche Funktion

Die relativistische Greensche Funktion läßt sich nun in völlig entsprechender Weise zum nichtrelativistischen Fall durch den Streupfadoperator und den auf Einzentrenstreuung normierten Lösungen der Diracgleichung ausdrücken

$$\begin{aligned} G(\vec{r}_n, \vec{r}'_m, E) = & \sum_{YY'} Z_Y^n(\vec{r}_n, E) T_{YY'}^{nm}(E) Z_Y^m(\vec{r}'_m, E)^* \\ & - \sum_Y Z_Y^n(\vec{r}_<, E) J_Y^n(\vec{r}_>, E)^* \delta_{nm} \end{aligned} \quad (5.142)$$

Da die Funktionen $Z_Y(\vec{r}, E)$ und $J_Y(\vec{r}, E)$ nun aber vierkomponentige Wellenfunktionen sind, wird nun die Greensche Funktion im Gegensatz zum nichtrelativistischen Fall durch eine 4×4 -Matrix dargestellt.

6 KKR-CPA-Rechnungen zu CuRh, AgCu, AgPt und AgAu

In diesem Kapitel sollen einige Beispiele einer Anwendung des im letzten Kapitel beschriebenen KKR-CPA-Formalismus vorgestellt werden. Zur Berechnung der elektronischen Struktur von CuRh und AgCu wurde dabei die nichtrelativistische und für AgPt (Ebert et al. 1985a) und AgAu (Ebert et al. 1985b) die relativistische Formulierung der KKR-CPA angewandt. Während das nichtrelativistische KKR-CPA-Programm selbst entwickelt wurde (siehe Anhang), wurde das relativistische Programm von Prof. Weinberger (TU Wien) zur Verfügung gestellt. Die bei diesen Rechnungen zu Grunde gelegten Legierungspotentiale waren nicht selbstkonsistent und wurden mittels der sogenannten Mattheiss-Konstruktion (siehe Anhang) erstellt.

Die Ausdrücke für die integrale, partiellen und Drehimpuls-aufgelösten Zustandsdichten, die sich im Rahmen der KKR-CPA ergeben, sind im nächsten Abschnitt zusammengestellt. Die Ergebnisse, die sich bei der Anwendung auf die oben genannten Legierungssysteme ergaben, werden in den darauf folgenden Abschnitten dargestellt und mit experimentellen Daten verglichen. Ein erster Überblick, wie 'sinnvoll' die Ergebnisse der jeweiligen KKR-CPA-Rechnung sind, wird dabei, soweit als möglich, durch einen Vergleich der berechneten Gesamtzustandsdichte mit Photoemissionsspektren erhalten. Natürlich ist dies im Grunde genommen nicht zulässig, da man für einen Vergleich mit Photoemissionsmessungen den berechneten energieabhängigen Photonenstrom verwenden sollte (Winter

et al. 1984). Da sich jedoch die Matrixelemente, die beim Photoemissionsprozess eine Rolle spielen, in der Regel stetig und nicht stark im Energiebereich des Leitungsbandes ändern, haben diese Matrixelemente in erster Linie einen Einfluß auf die relative Gewichtung der Drehimpuls-aufgelösten Beiträge der einzelnen Komponenten einer Legierung zum Gesamtphotonenstrom und damit nur einen indirekten Einfluß auf die Struktur eines Photoemissionsspektrums. Ist die Anregungsenergie bei einem Photoemissionsexperiment hoch genug, so sollte auch der Endzustand des Photoemissionsprozesses keinen Einfluß mehr auf die Struktur des Spektrums haben. Abgesehen von einer Verbreiterung des experimentellen Spektrums (Campagna et al. 1979), die von verschiedenen Ursachen herrührt, sollte damit ein experimentelles Photoemissionsspektrum in seinen wesentlichen Merkmalen mit der Struktur einer berechneten Zustandsdichtekurve übereinstimmen.

6.1 Ausdrücke für die Zustandsdichten und die

Blochsche Spektralfunktion im Rahmen der KKR-CPA

Mit den im letzten Kapitel angegebenen Ausdrücken für die Zustandsdichte (Gl. (5.64)) und der Greenschen Funktion (Gl. (5.112)) läßt sich die mittlere Zustandsdichte pro Einheitszelle einer binären Legierung

$$n(E) = -1/\pi \operatorname{Im} \int d^3r G^C(\vec{r}, \vec{r}, E) \quad (6.1)$$

in einfacher Weise durch den Streupfadoperator und die Wellenfunktionen $Z_L(\vec{r}, E)$ ausdrücken. Da der irreguläre Anteil von $G^a(\vec{r}, \vec{r}, E)$ in Gl. (5.112) rein reell ist, geht er nicht in $n(E)$ ein. Damit folgt aus Gl. (6.1) und (5.112)

$$n(E) = -1/\pi \operatorname{Spur} \underline{\underline{F}}^C(E) \underline{\underline{T}}^{00,C}(E) \quad (6.2)$$

Die Matrix $\underline{\underline{F}}^C(E)$ ist dabei durch

$$\underline{\underline{F}}^C(E) = x_A \underline{\underline{F}}^{AA}(E) + x_B \underline{\underline{F}}^{BB}(E) \quad (6.3)$$

definiert, wobei die Matrixelemente von $\underline{\underline{F}}^{a\beta}(E)$ die Integrale der Wellenfunktion $Z_L^a(\vec{r}, E)$ über die Einheitszelle beinhaltet

$$F_{LL}^{a\beta}(E) = \int d^3r Z_L^a(\vec{r}, E) Z_L^\beta(\vec{r}, E) \quad a=(A,B) \quad (6.4)$$

Somit ergibt sich in ganz natürlicher Weise eine Aufspaltung von $n(E)$ in die partiellen Zustandsdichten $n^a(E)$

$$n(E) = x_A n^A(E) + x_B n^B(E) \quad (6.5)$$

$$\text{mit } n^a(E) = -1/\pi \operatorname{Im} \operatorname{Spur} \underline{\underline{F}}^{aa}(E) \underline{\underline{D}}^a(E) \underline{\underline{T}}^{00,C}(E) \quad (6.6)$$

wobei die Matrix $\underline{\underline{D}}^a(E)$ in Gl. (5.111) gegeben ist.

Verwendet man für den platzdiagonalen Streupfadoperator $\underline{\underline{T}}^{00,C}(E)$ die Lösungen der CPA-Gleichungen, so läßt sich aus den obigen Gleichungen für die differentielle Zustandsdichte $n(E)$ ein Ausdruck für die integrale Zustandsdichte $N(E) = \int dE' n(E')$ ableiten (Gyorffy und Stocks 1974)

$$N(E) = N_0(E) - 1/\pi \operatorname{Im} [V_{BZ}^{-1} \int d^3k \ln \operatorname{DET} \underline{\underline{M}}^{CPA}(\vec{k}, E) \quad (6.7)$$

$$- x_B \ln \operatorname{DET} \left\{ \frac{\underline{\underline{m}}^A - \langle \underline{\underline{m}} \rangle}{\underline{\underline{m}}^A - \underline{\underline{m}}^{CPA}} \right\} - x_A \ln \operatorname{DET} \left\{ \frac{\underline{\underline{m}}^B - \langle \underline{\underline{m}} \rangle}{\underline{\underline{m}}^B - \underline{\underline{m}}^{CPA}} \right\}]$$

$$\text{mit } \underline{\underline{m}}^a = (\underline{\underline{t}}^a)^{-1} \quad a=(A,B,CPA) \quad (6.8)$$

$$\text{und } \langle \underline{\underline{m}} \rangle = x_A \underline{\underline{m}}^A + x_B \underline{\underline{m}}^B \quad (6.9)$$

wobei $N_0(E)$ die integrale Zustandsdichte des freien Elektronengases und $\underline{\underline{M}}^{CPA}(\vec{k}, E)$ die durch Gl. (5.105) gegebene KKR-Matrix ist.

Eine weitere sehr nützliche Größe bei der Diskussion der elektronischen Struktur einer Legierung ist die Blochsche Spektralfunktion $A^B(\vec{k}, E)$. Für ein reines Metall oder eine geordnete intermetallische Verbindung besteht diese Funktion nur aus einer Summe über δ -Funktionen

$$A^B(\vec{k}, E) = \sum_i \delta(E - E_i(\vec{k})) \quad (6.10)$$

wobei die $E_i(\vec{k})$'s Energieeigenwerte sind.

In einer Legierung sind diese Funktionen verbreitert oder über einen weiten Bereich verschmiert, wobei die endliche Breite der Peaks ein Maß für die Lebensdauer des jeweiligen elektronischen Zustandes gibt. Diese theoretische Lebensdauer läßt sich mehr oder weniger direkt mit Messungen des spezifischen Widerstandes oder bei verdünnten Legierungen mit Dingle Temperaturen aus deHaas van-Alphen-Messungen vergleichen. Integriert man die Blochsche Spektralfunktion $A^B(\vec{k}, E)$ für konstante Energie über die Brillouin Zone, so erhält man, wie sich aus Gl. (6.10) schließen läßt, die Zustandsdichte zur Energie E. Integriert man nur längs einer Richtung in der BZ, so kann man dieses Ergebnis mit den Spekten der winkelaufgelösten Photoemission vergleichen.

Für ungeordnete Legierungen wurde von Faulkner und Stocks (1980) der folgende Ausdruck für die Blochsche Spektralfunktion $A^B(\vec{k}, E)$ abgeleitet

$$A^B(\vec{k}, E) = - 1/\pi \text{ Im Spur } \underline{\underline{F}}^{CC}(\vec{k}, E) + \Delta(E) \quad (6.11)$$

wobei

$$\Delta(E) = - 1/\pi \text{ Im Spur } (\underline{\underline{F}}^C(E) - \underline{\underline{F}}^{CC}(E)) \underline{\underline{T}}^{00,C}(E) \quad (6.12)$$

und

$$\begin{aligned} \underline{\underline{F}}^{CC}(E) = & x_A^2 \underline{\underline{D}}^A \underline{\underline{F}}^{AA} \underline{\underline{D}}^A + x_A x_B \underline{\underline{D}}^B \underline{\underline{F}}^{AB} \underline{\underline{D}}^A \\ & + x_A x_B \underline{\underline{D}}^A \underline{\underline{F}}^{BA} \underline{\underline{D}}^B + x_B^2 \underline{\underline{D}}^B \underline{\underline{F}}^{BB} \underline{\underline{D}}^B \end{aligned} \quad (6.13)$$

Wie man aus dieser Formulierung für die Blochsche Spektralfunktion $A^B(\vec{k}, E)$ sieht, ist diese Größe im Gegensatz

zur Zustandsdichte keine 'single-site'-Größe mehr, sondern da bei ihrer Ableitung auch nichtplatzdiagonale Streupfadoperatoren eingehen, eine sogenannte 'non-site-diagonale' Größe.

Die obigen Ausdrücke für die partiellen Zustandsdichten $n^a(E)$, die integrale Zustandsdichte $N(E)$ und die Blochsche Spektralfunktion $A^B(\vec{k}, E)$ lassen sich ohne größere Schwierigkeiten mittels der relativistischen Formulierung für die Greensche Funktion (Gl. (5.142)) auch in ihrer relativistischen Verallgemeinerung anschreiben und sind bei Staunton et al. (1980) und bei Weinberger et al. (1982) zu finden.

6.2.1 KKR-CPA Rechnungen zu CuRh

Eine erste Anwendung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten KKR-CPA Programme war die Berechnung der elektronischen Struktur von CuRh. Ziel dieser Rechnungen war es vor allem, eine breitere Grundlage für die Interpretation der sehr ausführlichen NMR- und Suszeptibilitätsuntersuchungen von Abart (1982) an diesem System zu schaffen.

Zunächst soll an einigen Rh-reichen Legierungen der Einfluß der Unordnung auf die Zustandsdichte gezeigt werden. Bilden zwei Metalle eine Legierung mit geordneter, periodischer Struktur, so sind die Komponenten des $\vec{k}$ -Vektors nach wie vor gute Quantenzahlen. Damit sind die Dispersionsrelationen $E(\vec{k})$ wohldefiniert und führen zu einer mehr oder minder stark strukturierten Zustandsdichtekurve der Legierung. Ist die betrachtete Legierung jedoch ungeordnet, so ist natürlich $\vec{k}$ keine gute Quantenzahl mehr. Dennoch lassen sich mittels der Blochschen Spektralfunktion auch für ungeordnete Systeme 'Dispersionsrelationen' aufstellen, die nun aber über einen gewissen Bereich verbreitert oder 'verschmiert' sind (siehe Kap. 6.3.1 und Bansil et al. 1975). Entsprechend findet man, daß die Zustandsdichtekurven ungeordneter Legierungen in der Regel wesentlich unstrukturierter sind als die reiner Metalle oder geordneter Legierungen. Natürlich hängt dies im Einzelfall von den Komponenten der jeweiligen Legierung und deren Konzentration ab.

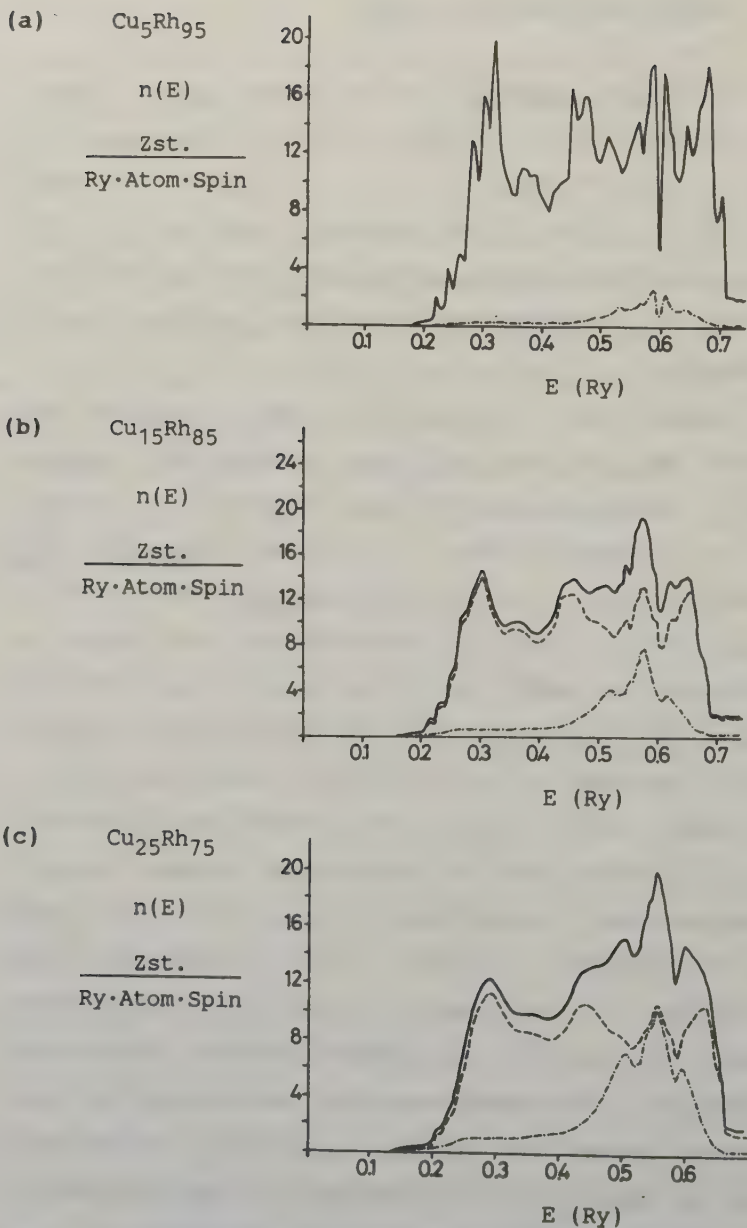


Abb. 6.1a-c Zustandsdichte $n(E)$ Rh-reicher CuRh-Legierungen $\text{Cu}_5\text{Rh}_{95}$ (a), $\text{Cu}_{15}\text{Rh}_{85}$ (b), $\text{Cu}_{25}\text{Rh}_{75}$ (c).

(- - - Rh; - · - · - Cu; — gesamt).

Für verdünnte Legierungen sollte man auf jeden Fall erwarten, daß die Struktur der Zustandsdichte des reinen Wirtsmetalls sich auch in der Bandstruktur der Legierung widerspiegelt. In Abb. 6.1 ist dies für einige verdünnte CuRh-Legierungen demonstriert. Offensichtlich ist die Struktur von reinem Rh (Abb. 6.2) noch deutlich bei diesen Legierungen mit kleinem Cu-Gehalt zu erkennen.

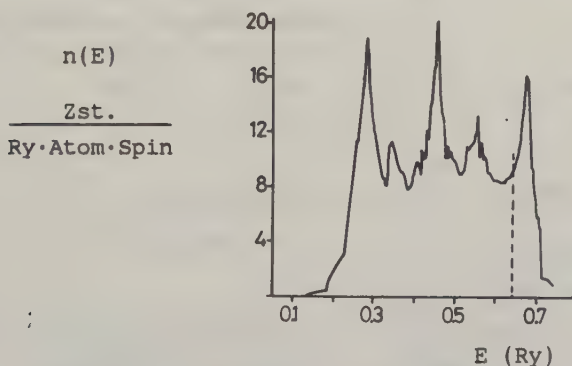
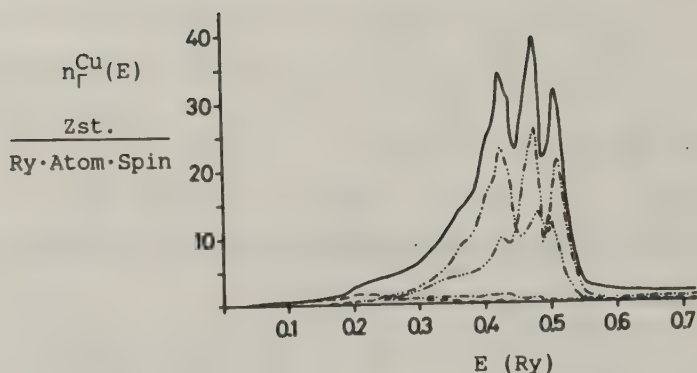


Abb. 6.2 Zustandsdichte $n(E)$ von reinem Rh.

(Moruzzi et al. 1978)

Gleichzeitig sieht man aber, wie die Peaks der Zustandsdichtekurve mit zunehmendem Cu-Gehalt immer verschmierter und breiter werden. Bei höherem Cu-Anteil wird schließlich auch die Gesamtstruktur des Leitungsbandes beeinflusst, da sich in der oberen Hälfte des d-Bandkomplexes das Cu-d-Band bemerkbar macht. Im Gegensatz zur Gesamtzustandsdichte ist die partielle Zustandsdichte von Cu auch für die Rh-reichen Legierungen kaum strukturiert. Wie man sieht, besteht das Cu-Band im wesentlichen aus einem schmalen d-Band am oberen Ende des d-Bandkomplexes der Legierung und einem breiten Ausläufer, der sich bis ans untere Ende des Leitungsbandes hinzieht (Abb. 6.1a).

(a)



(b)

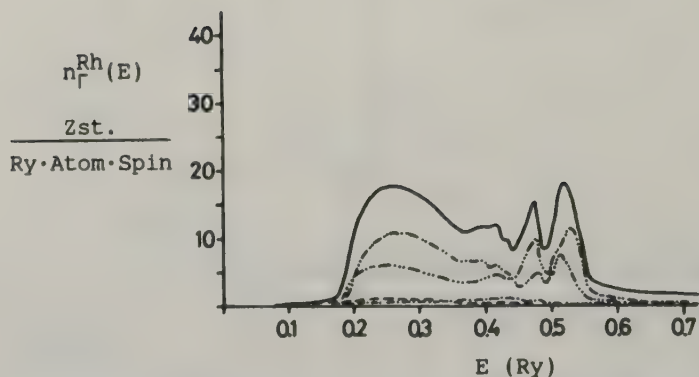


Abb. 6.3a-b Symmetrie-aufgelöste partielle Zustandsdichten $n_F^a(E)$ von Cu (a) und Rh (b) in $\text{Cu}_{75}\text{Rh}_{25}$ (Γ : - - a_{1g} (s); - · - t_{1u} (p); · · · - t_{2g} (d); - · · · - e_g (d); — gesamt).

Insgesamt ist das eigentliche Cu-d-Band bei etwa 0,6 Ry, ebenso wie bei den Cu-reichen Legierungen (Abb. 6.3a-b), deutlich schmaler als das von Rh und sein Schwerpunkt liegt etwas höher als der des Rh-Bandes. Dennoch erstreckt sich das Cu-Band offensichtlich nicht über den Bereich des Rh-d-Bandes hinaus.

Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man die d-Phasenverschiebungen der beiden Komponenten betrachtet (Abb. 6.4).

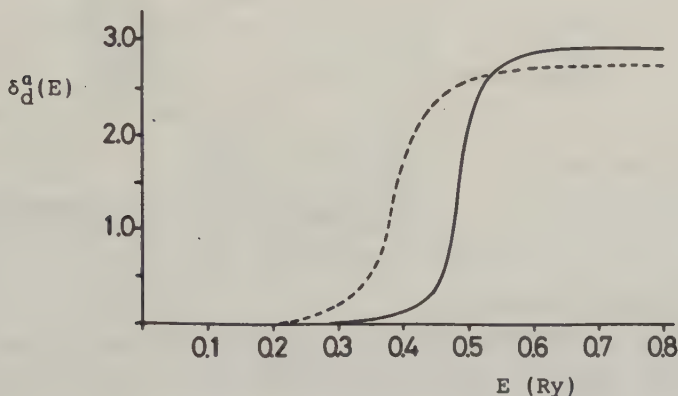


Abb. 6.4 d-Phasenverschiebungen $\delta_d^a(E)$ von Cu (—) und Rh (- - -) in $\text{Cu}_{50}\text{Rh}_{50}$

Beide d-Resonanzen sind relativ breit und überlappen sich über einen weiten Bereich hinweg. Wie man weiterhin sieht, tritt die Cu d-Resonanz bei höherer Energie auf als die von Rh. Da die Rh-Resonanz jedoch breiter ist als die von Cu, liegt das Cu-d-Band dennoch innerhalb des Bereichs des Rh d-Bandkomplexes (Abb. 6.1). Dieses Bild bleibt auch erhalten, wenn man zu sehr hohem Cu-Gehalt in der Legierung übergeht (Abb. 6.5). Wie man sieht, hat sich für $\text{Cu}_{88}\text{Rh}_{12}$ die Zustandsdichtekurve schon sehr stark der von reinem Cu (Abb. 6.6) angenähert.

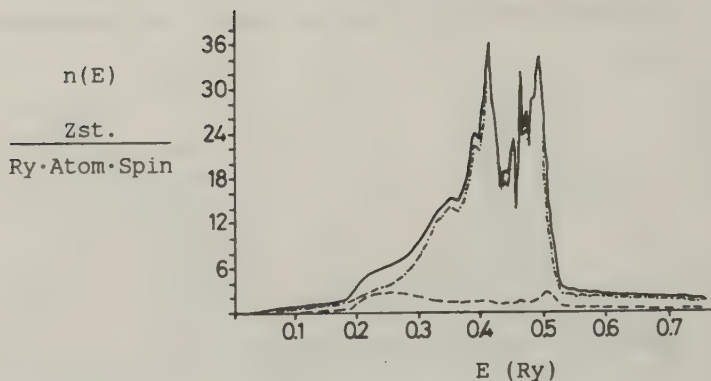


Abb. 6.5 Zustandsdichte $n(E)$ von $\text{Cu}_{88}\text{Rh}_{12}$.

(- - - Rh; - · - · - Cu; ——— gesamt).

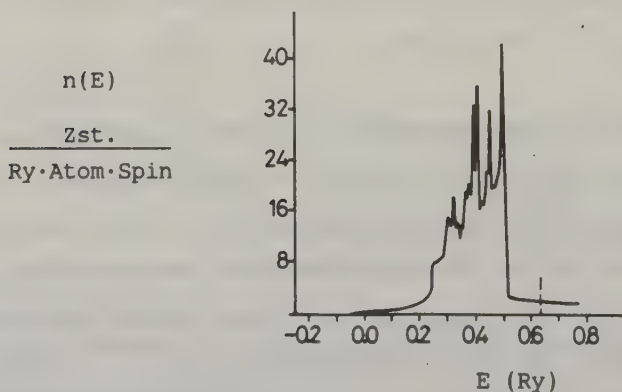


Abb. 6.6 Zustandsdichte $n(E)$ von reinem Cu.

(Moruzzi et al. 1978)

Ganz entsprechend zu den Ergebnissen bei CuPd (Winter et al. 1985) findet man für die partielle Zustandsdichte von Rh auf der Rh-armen Seite des Legierungssystems nicht nur einen Peak am oberen Ende des Cu d-Bandes, sondern ebenfalls einen breiten Buckel am unteren Ende des Cu-Bandes.

Vergleich mit dem Experiment

In jüngster Zeit wurden von Ishii et al. (1984) für eine Reihe von CuRh-Legierungen unterschiedlicher Konzentration Photoemissionsmessungen bei verschiedenen Anregungsenergien durchgeführt (Abb. 6.7a-b). Da sich die Photoemissionswirkungsquerschnitte von Cu und Rh sehr stark voneinander unterscheiden und in unterschiedlicher Weise von der Anregungsenergie abhängen, konnte von diesen Autoren gezeigt werden, daß das schmale d-Band von Cu in der Legierung erhalten bleibt und über den ganzen Konzentrationsbereich in den wesentlich breiteren d-Bandkomplex von Rh eingebettet ist. Während sich die Gestalt des Cu-d-Bandes in der Legierung nur wenig ändert, geht die Struktur des d-Bandes von reinem Rh offenbar auf der Rh-armen Seite des Systems verloren.

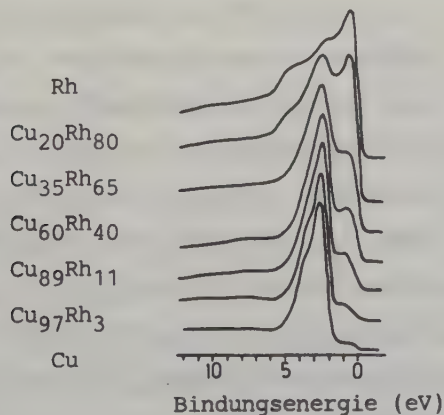


Abb. 6.7 UPS-Spektren von CuRh bei einer Anregungsenergie von 40 eV (Ishii et al. 1984).

Die Schulter in den UPS-Spektren der Rh-armen Legierungen, die oberhalb des Cu-d-Bandes liegt, wurde von Ishii et al. (1984) als ein virtuell gebundener Zustand des Rh gedeutet. Da selbst noch bei einer Anregungsenergie von 40 eV die Übergangswahrscheinlichkeit für den Photoemissionsprozess bei reinem Rh rasch mit der Bindungsenergie abfällt (Ishii et al. 1984), erscheint diese Interpretation der Autoren nicht gerechtfertigt. Die UPS-Spektren stehen daher durchaus nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen der KKR-CPA-Rechnungen, die selbst bei $\text{Cu}_{87}\text{Rh}_{13}$ für Rh ein partielles d-Band ergeben, das sich fast über den ganzen besetzten Teil des Leitungsbandes erstreckt (Abb. 6.5). Ein sehr interessantes Ergebnis der Photoemissionsmessungen von Ishii et al. (1984) ist jedoch, daß der Schwerpunkt des Cu-d-Bandkomplexes mit abnehmendem Cu-Gehalt geringfügig zur Fermikante hinwandert. Als Folge davon, sollte die partielle Zustandsdichte von Cu an der Fermikante ansteigen. Dies zeigt sich zwar in der Tat in den Ergebnissen der KKR-CPA-Rechnungen, jedoch wird bei einem Vergleich der theoretischen Spin-Gitterrelaxationsraten von CuRh mit den experimentellen Daten (Abart 1982) deutlich, daß die Rechnungen, die auf einem nichtselbstkonsistentem Legierungspotential beruhen, diesen Effekt überschätzen. Aus diesem Grunde wurde das Legierungspotential für einige Konzentrationen, trotz des wesentlich höheren rechnerischen Aufwandes, selbstkonsistent bestimmt.

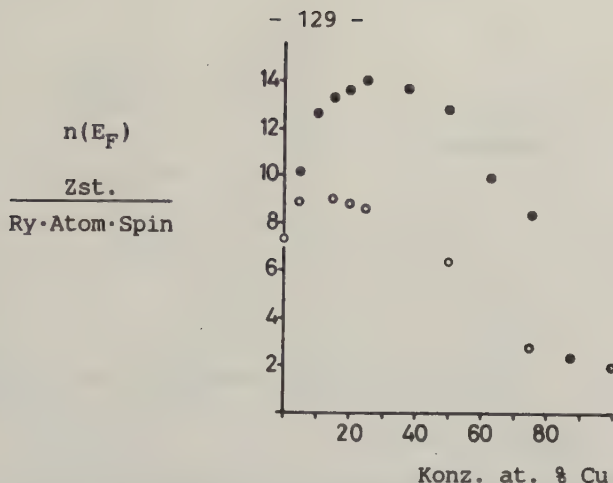


Abb. 6.8 Zustandsdichte an der Fermikante $n(E_F)$ von CuRh als Funktion der Konzentration (o selbstkonsistentes und ● nichtselbstkonsistentes Potential).

In Abb. 6.8 ist die Gesamtzustandsdichte an der Fermikante von CuRh in Abhängigkeit der Konzentration für die selbstkonsistenten Potentiale den Ergebnissen für die nichtselbstkonsistenten Potentiale gegenübergestellt. Wie man sieht, weisen die nichtselbstkonsistenten Resultate ein starkes Maximum auf der Rh-reichen Seite des Systems auf. Zwar liefern diese Ergebnisse damit eine plausible Erklärung für das Maximum der magnetischen Suszeptibilität von CuRh bei etwa 15 at. % Cu (Abart 1982), jedoch zeigt sich gleichzeitig, daß das Maximum der Zustandsdichte wesentlich stärker ausgeprägt ist, als dies von den Suszeptibilitäts-Daten her zu erwarten ist. In Abb. 6.9 ist der Einfluß des Legierungspotentials auf die relative Lage der d-Bänder von Cu und Rh für die Rh-reichen Legierungen erkennbar.

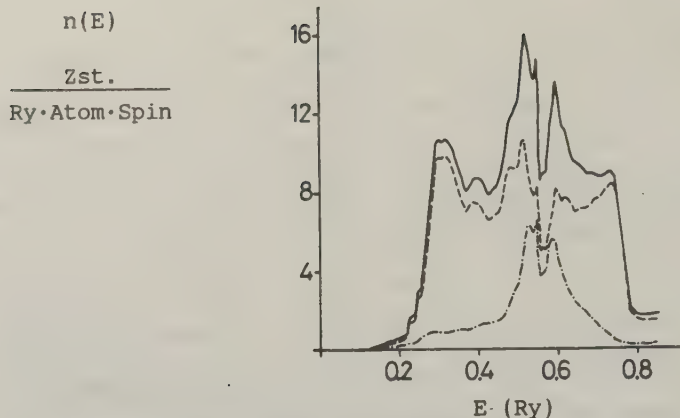


Abb. 6.9 Zustandsdichte $n(E)$ von $\text{Cu}_{25}\text{Rh}_{75}$ für ein selbstkonsistentes Potential

(- - - Rh; - · - · - Cu; ——— gesamt).

Vergleicht man Abb. 6.9 mit Abb. 6.1c, so sieht man deutlich, daß das Cu-d-Band bei Verwendung eines selbstkonsistenten Legierungspotentials weiter von der Fermikante entfernt ist, als bei der Verwendung des nichtselbstkonsistenten Potentials. Entsprechend ist auch die partielle Zustandsdichte von Cu, aber auch die gesamte Zustandsdichte an der Fermikante kleiner. Die selbstkonsistenten Ergebnisse stehen daher in wesentlich besserem Einklang mit den Suszeptibilitäts-Daten als die nichtselbstkonsistenten. Abb. 6.10 zeigt die experimentelle Suszeptibilität von CuRh bei 4,2 K sowie die Spin-Suszeptibilität, die sich aus den partiellen Zustandsdichten an der Fermikante ergibt (Ebert et al. 1986b).

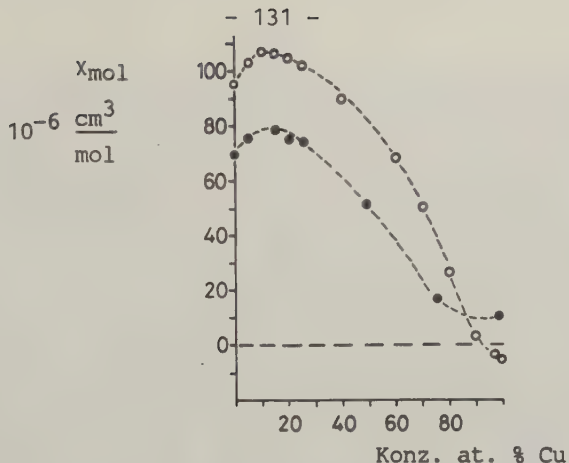


Abb. 6.10 Experimentelle Suszeptibilität (o) von CuRh bei 4,2 K (Abart 1982) zusammen mit der theoretischen Spin-Suszeptibilität (●).

Wie man sieht, ergibt sich aus der Konzentrationsabhängigkeit der Spin-Suszeptibilität eine qualitative Begründung für das Maximum der experimentellen Suszeptibilität. Zu dem selben Ergebnis kamen in jüngster Zeit auch Mohn und Schwarz (1985). Diese beiden Autoren berechneten die Spin-Suszeptibilität von CuRh mittels der sogenannten Fixed-Spin-Moment-Methode und konnten dadurch das Maximum der experimentellen Suszeptibilität bei ca. 15 at. % Cu ebenfalls durch ein Maximum der Spin-Suszeptibilität erklären. Allerdings kann ein direkter Vergleich, wie in Abb. 6.10 durchgeführt, zwischen der Zustandsdichte und der Suszeptibilität natürlich nur als Plausibilitätsbetrachtung herangezogen werden. Denn, völlig entsprechend zur Knight-Verschiebung gibt es neben dem Spinbeitrag noch orbitale Beiträge zur Suszeptibilität. Benkowitsch und Winter (1983) konnten mit Hilfe der Methode der

Greenschen Funktion einen exakten Ausdruck für diesen Anteil der Suszeptibilität ableiten, der sich in drei Anteile aufspalten ließ. Der erste Term erweist sich als das Gegenstück im Festkörper zur diamagnetischen (Langevinschen) Suszeptibilität freier Atome bzw. Ionen. Entgegen der üblichen Vorstellung zeigte sich jedoch, daß nicht nur die Elektronen der Atomrümpfe, sondern auch des Leitungsbandes zu diesem Term beitragen. Der zweite Term, der erstmals von Kubo und Obata (1956) diskutiert wurde, ist das Gegenstück zum VanVleck-Paramagnetismus freier Atome bzw. Ionen. Bei Übergangsmetallen ist dieser Beitrag zur Suszeptibilität vor allem für Elemente in der Mitte einer Übergangsmetallreihe von Bedeutung und kann dort sogar den Spinanteil übertreffen. Der verbleibende dritte Term wurde von Benkowitsch und Winter (1983) als Landau-Suszeptibilität bezeichnet, da er im Falle des freien Elektronengases auf das selbe Ergebnis führt, wie der von Landau abgeleitete Ausdruck für die orbitale Suszeptibilität freier Elektronen. In diesem Falle beträgt dieser Term das $-1/3$ -fache der Pauli-Spin-Suszeptibilität. Aus diesem Grunde wurde bislang im allgemeinen angenommen, daß der Landau-Magnetismus immer einen rein diamagnetischen Beitrag liefert. Die Berechnung der orbitalen Suszeptibilität von Al, V, Nb und Mo durch Benkowitsch und Winter (1985) zeigte jedoch, daß dies zwar auf Al zutrifft, nicht aber auf die untersuchten Übergangsmetalle. In diesen Fällen ergaben sich erhebliche, positive Werte. Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen schließen, daß es auf der Rh-reichen Seite von CuRh in erster Linie der nicht berücksichtigte VanVleck-Beitrag

ist, der den Unterschied zwischen der berechneten Spin-Suszeptibilität und der experimentellen Suszeptibilität in Abb. 6.10 hervorruft. Auf der Cu-reichen Seite des Systems ist mit Sicherheit der fehlende diamagnetische Beitrag für die Abweichung verantwortlich. Es ist beabsichtigt, die orbitale Suszeptibilität von CuRh demnächst zu berechnen, um diese Behauptungen abzusichern.

Wesentlich direkter als mit der magnetischen Suszeptibilität läßt sich die Zustandsdichte an der Fermikante mit dem Beitrag der Leitungselektronen zur spezifischen Wärme vergleichen. Entsprechende Messungen werden zur Zeit von Dr. Kuentzler (CNRS Straßburg) durchgeführt. Eine weitere sehr empfindliche Überprüfung der berechneten partiellen Zustandsdichten an der Fermikante wird durch die Berechnung der Spin-Gitterrelaxationsrate ermöglicht. Ein Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen Daten (Abart 1982) findet sich in Kap. 7.1.2.3.

6.2.2 KKR-CPA Rechnungen zu AgCu

Eine weitere Anwendung der entwickelten KKR-CPA-Programme war die Untersuchung der elektronischen Struktur des Legierungssystems AgCu. In Abb. 6.11a-c sind die berechneten Bandstrukturen von $\text{Ag}_{25}\text{Cu}_{75}$, $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$ und $\text{Ag}_{75}\text{Cu}_{25}$ dargestellt. Besonders auffallend an diesen Abbildungen ist die extreme Aufspaltung des Legierungsleitungsbandes in ein Ag- und ein Cu-Band. Der Grund für dieses 'split-band'-Verhalten zeigt sich in Abb. 6.12, wo die d-Phasenverschiebungen der Komponenten Ag und Cu für $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$ zu sehen sind. Während Ag eine sehr scharfe Resonanz am unteren Ende des Leitungsbandes besitzt, ist die Cu d-Resonanz wesentlich breiter und bei höheren Energien gelegen. Der Abstand der Resonanzen ist bei AgCu deutlich größer als bei AgPd (Winter und Stocks 1983), wo noch eine teilweise Überlappung der Ag- und der Pd-d-Bänder vorliegt, während hier die Ag- und Cu-d-Bänder deutlich voneinander getrennt sind. Wie sich bei AgPd zeigte, liegen die Ag- und Pd-d-Resonanzen etwas näher beieinander, wenn man das Legierungspotential selbstkonsistent bestimmt, so daß auch die Überlappung der Ag- und Pd-Bänder stärker ist als bei Verwendung eines nicht-selbstkonsistenten Potentials. Würde man auch für AgCu das Legierungspotential selbstkonsistent bestimmen, so sollte man daher erwarten, daß auch hier die beiden d-Resonanzen näher beieinander liegen. Dieser Einfluß des Potentials ist aber sicher nicht ausreichend, um zu einer nennenswerten Überlappung der Ag- und Cu-d-Bänder zu führen.

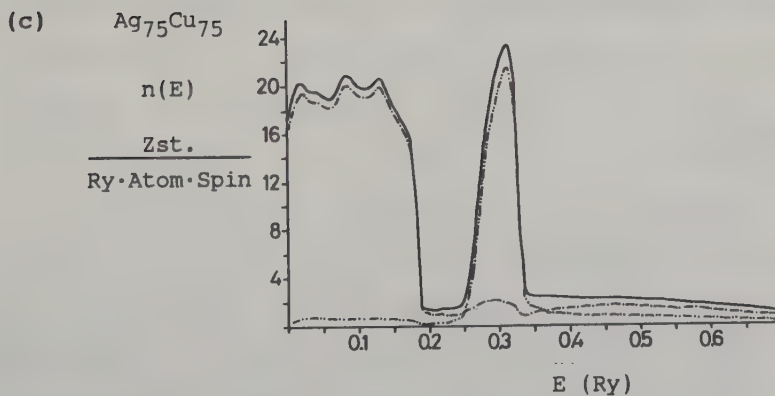
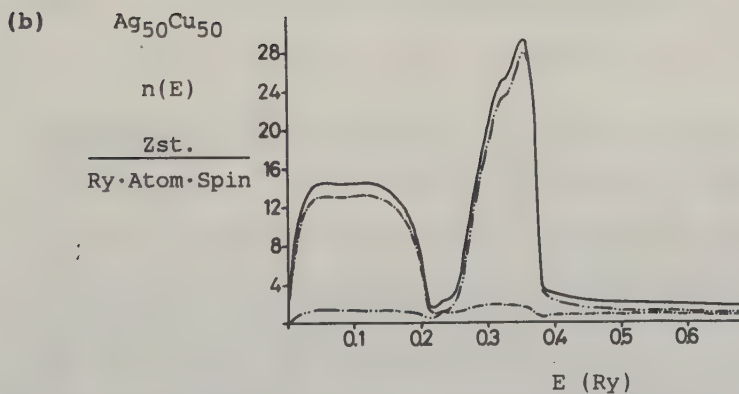
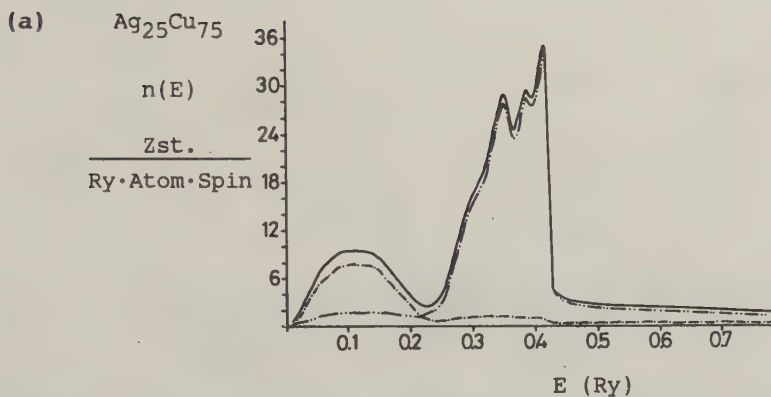


Abb. 6.11a-c Zustandsdichte $n(E)$ AgCu-Legierungen

$\text{Ag}_{25}\text{Cu}_{75}$ (a), $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$ (b), $\text{Ag}_{75}\text{Cu}_{25}$ (c)

(- - - - Ag; - · - · - Cu; ——— gesamt).

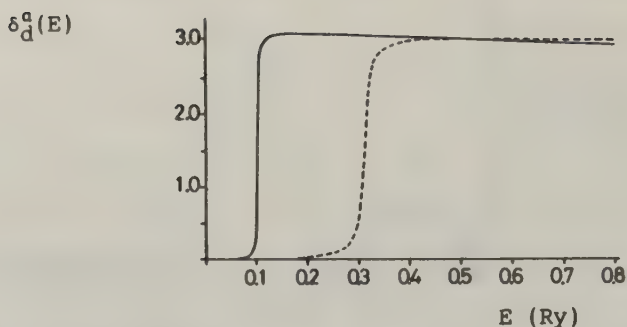
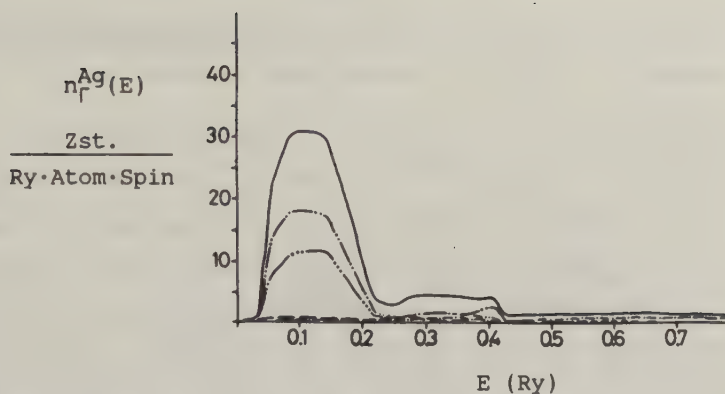


Abb. 6.12 d-Phasenverschiebungen $\delta_d^a(E)$ von Ag (—) und Cu (- - -) in $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$

Trotz der deutlichen Aufspaltung des Leitungsbandes in einen Ag- und einen Cu-Anteil, gibt es offensichtlich dennoch eine teilweise Hybridisierung der Ag- und Cu-d-Bänder. Im Bereich des Cu-Bandes weist die partielle Ag-Zustandsdichte einen breiten Buckel auf und umgekehrt ist auch in der Cu-Zustandsdichte im Bereich des Ag-Bandes ein Buckel zu erkennen. Wie man aus den Abb. 6.13a und 6.13b entnehmen kann, besitzen diese Hybridisierungsbeiträge zu den partiellen Zustandsdichten der beiden Komponenten fast reinen d-Charakter.

(a)



(b)

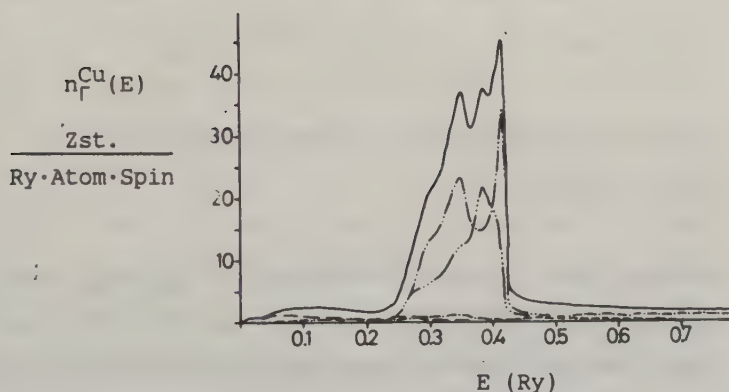


Abb. 6.13a-b Symmetrie-aufgelöste partielle Zustandsdichten $n_F^a(E)$ von Ag (a) und Cu (b) in $\text{Ag}_{25}\text{Cu}_{75}$.

(Γ : - - a_{1g} (s); - · - t_{1u} (p); · · · t_{2g} (d); - · · · e_g (d); — gesamt).

Auf Grund der deutlichen Trennung des Legierungsleitungsbandes in ein Ag- und ein Cu-Teilband ist es nicht verwunderlich, daß die wesentlichen Merkmale der Bandstruktur der reinen Komponenten auch noch in den Legierungen mit relativ hoher Konzentration zu erkennen sind. Vergleicht man die Bandstruktur von reinem Ag (Abb. 6.14) mit dem Ag-Teilband in $\text{Ag}_{75}\text{Cu}_{25}$, so sieht man sehr

deutlich, daß die Zackenstruktur des Leitungsbandes von reinem Ag in $\text{Ag}_{75}\text{Cu}_{25}$ durchaus noch erhalten ist.

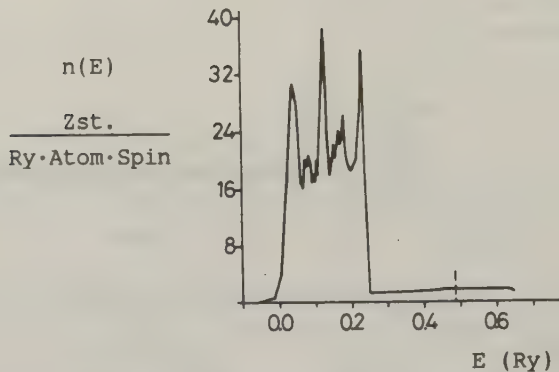


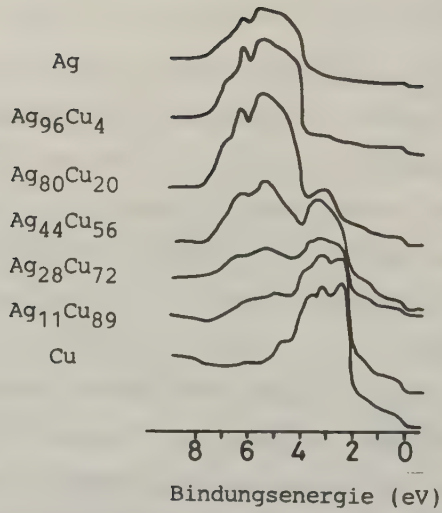
Abb. 6.14 Zustandsdichte $n(E)$ von reinem Ag
(Moruzzi et al. 1978)

Geht man dann allerdings weiter zu $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$ oder zu $\text{Ag}_{25}\text{Cu}_{75}$, so ist die bei $\text{Ag}_{75}\text{Cu}_{25}$ bereits stark verwachsene Peakstruktur verlorengegangen. Durchläuft man die Legierungsreihe in der umgekehrten Reihenfolge, so ergibt sich für Cu ein ganz entsprechendes Bild. Besonders auffallend dabei ist allerdings, daß die Weite des Cu-Band mit abnehmender Cu-Konzentration noch stärker abnimmt, als dies bei Ag bei zunehmendem Cu-Gehalt der Fall ist.

Vergleich mit dem Experiment

Da Ag und Cu nur eine äußerst geringe gegenseitige Löslichkeit besitzen, liegen zu AgCu bislang nur sehr wenige experimentelle Daten vor. Eine Möglichkeit auch für dieses Legierungssystem einphasige, kristalline Proben für den ganzen Konzentrationsbereich zu erhalten ist gleichzeitiges Aufdampfen von Ag und Cu auf ein gekühltes Substrat (Wagner et al. 1968). Auf diesem Wege konnten bislang u. a. metastabile, einphasige AgCu-Proben für optische Messungen (Nilsson und Forssell 1974, Rivory 1977) und auch für UPS-Messungen (Shevchick und Goldmann 1974) hergestellt werden. Eine andere Möglichkeit metastabile, einphasige AgCu-Proben zu erhalten ist es, flüssige Legierungen rasch abzuschrecken (Klement 1962). Banhart (1985) konnte an auf diese Weise hergestellten Proben Suszeptibilitätmessungen und NMR-Untersuchungen an Cu über den ganzen Konzentrationsbereich durchführen. Da die NMR-Untersuchungen bislang noch nicht abgeschlossen sind, soll an dieser Stelle nur ein Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit den optischen und UPS-Messungen durchgeführt werden. Die Ergebnisse der UPS-Messungen von Shevchik und Goldmann (1974) an metastabilen AgCu-Legierungen für Photonenenergien von 21,2 und 40,8 eV sind in den Abb. 6.15a bzw. 6.15b zusammengefaßt. Die Tatsache, daß die experimentellen Spektren für die beiden Photonenenergien im wesentlichen übereinstimmen, stellt sicher, daß nur ein geringer Einfluß des angeregten Zustandes des Photoemissionsprozesses auf die Spektren vorliegt.

(a)



(b)

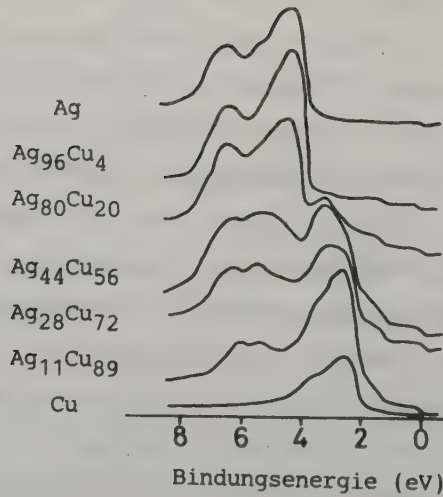


Abb. 6.15 UPS-Spektren von AgCu bei einer Anregungsenergie von 21,2 eV (a) und 40,8 eV (b) (Shevchik und Goldmann 1974).

Die Spektren in Abb. 6.15a und 6.15b sollten daher mehr oder weniger direkt den besetzten Anteil des AgCu-Leitungsbandes wiedergeben. Vergleicht man nun die UPS-Spektren mit den berechneten Bandstrukturen in Abb. 6.11, so findet man eine sehr zufriedenstellende Übereinstimmung. Wie die theoretische Bandstruktur, so zeigen auch die UPS-Spektren über den ganzen Konzentrationsbereich hinweg zwei eindeutig dem Ag bzw. dem Cu zurechenbare Teilbänder, die sich kaum überlappen. Ebenfalls in voller Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen ergibt sich, daß die Teilbänder schmaler werden, wenn die Konzentration der zugehörigen Komponente abnimmt.

Nilsson und Forssell (1974) bestimmten aus optischen Messungen für die Cu-arme Seite von AgCu die Absorptionskante zu 2,7 eV. Dieser Wert ist wesentlich kleiner als der von den selben Autoren für reines Ag gefundene Wert von 3,9 eV. Sie erklären dieses Ergebnis durch die Aufspaltung des Leitungsbandes von AgCu in zwei getrennte Ag- und Cu-Teilbänder. Zu einem völlig entsprechenden Resultat führten die optischen Messungen von Rivory (1977) an AgCu, AgAu und CuAu. Während die Absorptionsspektren von AgAu und CuAu stetig Gestalt und energetische Lage mit der Konzentration ändern (vgl. die Diskussion zu AgAu in Kap. 6.3.2), behalten die Spektren von AgCu die Gestalt der reinen Komponente mit der höheren Konzentration bei und weisen einen zusätzlichen Anteil auf, der von der zweiten Komponente herrührt. Ebenso wie die UPS-Messungen von Shevchik und Goldmann (1974), bestätigen die optischen Messungen von Nilsson und Forssell (1974) und Rivory (1977) somit die bei den Rechnun-

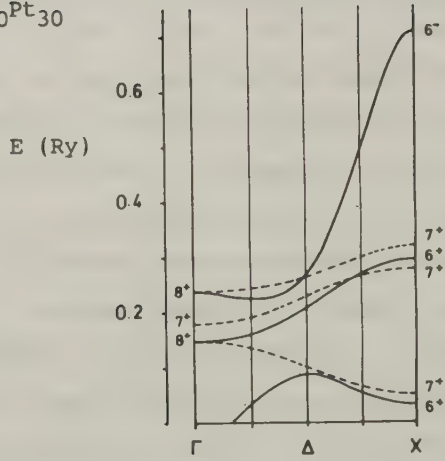
gen gefundene Aufspaltung des AgCu-Leitungsbandes in ein Ag- und ein Cu-Teilband. Daraus läßt sich insbesondere schließen, daß die Verwendung eines nichtselbstkonsistenten Legierungspotentials im Falle von AgCu nicht so kritisch ist wie bei CuRh.

6.3.1 Relativistische KKR-CPA Rechnungen zu AgPt

Um einen ersten Überblick zu erhalten, wie die d-Bänder der Komponenten einer Legierung relativ zueinander auf der Energieskala liegen, genügt es oft die Dispersionsrelationen zu betrachten, die man erhält wenn man alle Gitterplätze einer Legierung mit der einen oder mit der anderen Komponente besetzt. Abb. 6.16a und b zeigen die Ergebnisse für einen $\vec{k}$ -Vektor entlang der Linie Γ -X für Ag bzw. Pt bei einer Gitterkonstante bzw. einem Potential, das dem in $\text{Ag}_{70}\text{Pt}_{30}$ entspricht. Wie man beim Vergleich der beiden Abbildungen erkennt, ist die d-Bandbreite (obere Kante X_7^+ - untere Kante X_7^+) von Ag (0,27 Ry) wesentlich kleiner als die von Pt (0,47 Ry). Die gesamte Bandbreite ($X_6^- - X_6^+$) der beiden Metalle ist dagegen nahezu gleich. Die meisten der Ag d-Bänder liegen im Energiebereich des Pt $d_{3/2}$ -Bandes und zeigen eine beträchtliche Aufspaltung auf Grund von relativistischen Effekten.

In den Abb. 6.17a und b sind die effektiven d-Streuamplituden $f^{\text{CPA}}(E)$ für die beiden Legierungen $\text{Ag}_6\text{Pt}_{94}$ und $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$ durch Argand-Plots, einer Auftragung des Imaginärteils gegen den Realteil von $f^{\text{CPA}}(E)$ mit der Energie als implizitem Parameter, dargestellt. Besonders auffallend an diesen Abbildungen ist, daß die Kurven sowohl für die Pt- als auch für die Ag-reiche Legierung deutlich vom Einheitskreis abweichen d.h. die Streuung in den d-Kanälen stark inelastisch ist. Die Strukturen, die bei $\text{Ag}_6\text{Pt}_{94}$ in den beiden $d_{5/2}$ -Kanälen zu erkennen sind,

(a) Ag / Ag₇₀Pt₃₀



(b) Pt / Ag₇₀Pt₃₀

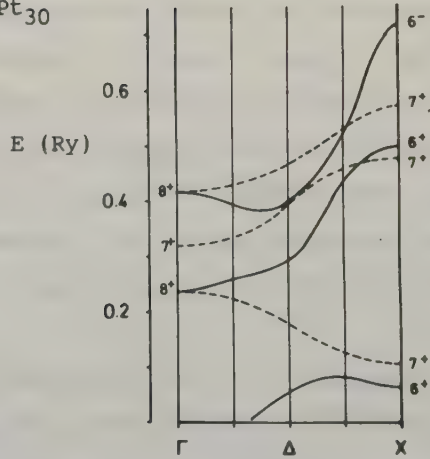
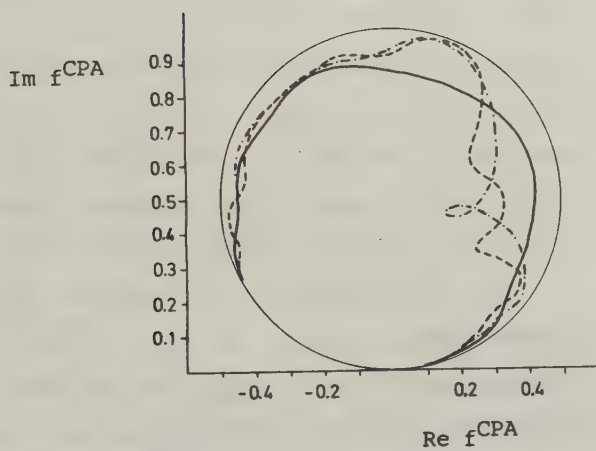


Abb. 6.16 Bandstruktur entlang der Richtung [100] von Ag (a) bzw. Pt (b) für die Gitterkonstante und das Potential von Ag₇₀Pt₃₀.

(— Δ_6 -Symmetrie; - - - Δ_7 -Symmetrie)

(a) $\text{Ag}_6\text{Pt}_{94}$



(b) $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$

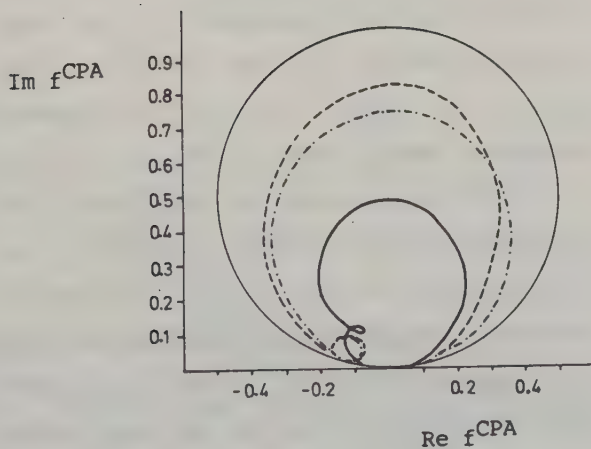


Abb. 6.17 Effektive Streuamplitude $f_Y^{\text{CPA}}(E)$ (Argand-Plots) für $\text{Ag}_6\text{Pt}_{94}$ (a) und $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$ (b).
(— $r_8^+(d_{3/2})$; - - - $r_7^+(d_{5/2})$; - · - · $r_8^+(d_{5/2})$)

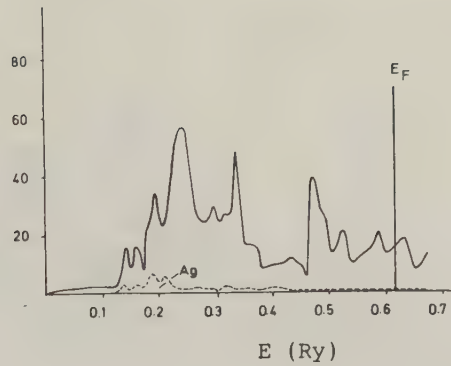
deuten auf ein aufgespaltenes $d_{5/2}$ -Band auf der Pt-reichen Seite des Legierungssystems hin. Auf der Ag-reichen Seite, insbesondere für den $d_{3/2}$ -Kanal, sind die Abweichungen der Kurven vom Einheitskreis offensichtlich noch stärker als auf der Pt-reichen Seite. Darüberhinaus ist eine zweite Resonanz, die auf einen virtuell gebundenen Zustand von Pt oberhalb des Ag-Bandes hindeutet in allen drei Streukanälen zu erkennen (siehe unten).

Die Zustandsdichten für einige der untersuchten Konzentrationen sind in den Abb. 6.18a-f zu sehen. Mit eingezeichnet wurde jeweils die mit der Konzentration gewichtete partielle Zustandsdichte der Komponente, die die kleinere Konzentration besitzt. Wie man sieht, bauen sich mit zunehmendem Ag-Gehalt Ag-Peaks am unteren Ende des Pt $d_{3/2}$ -Bandes auf und das Pt $d_{5/2}$ -Band, insbesondere in der Nähe der Fermikante, wird immer flacher und unstrukturierter. Auf dem Ag-reichen Ende des Systems ähnelt der untere Teil des Leitungsbandes in seiner Struktur bereits sehr stark dem von reinem Ag. Etwa 0,15-0,20 Ry unterhalb der Fermikante sind jedoch deutlich Reste des Pt d-Bandes zu erkennen. Wie schon in den Argand-Plots von Abb. 6.17b zu sehen war, sind diese Pt-Peaks deutlich vom Ag d-Bandkomplex abgespalten.

Die partiellen $d_{3/2}$ - und $d_{5/2}$ -artigen Zustandsdichten von Ag und Pt sind in den Abb. 6.19a-f bzw. in den Abb. 6.20a-f dargestellt. In der Ag-Reihe von Abb. 6.19a-f erkennt man scharfe Peaks in den Zustandsdichten, die beim unteren Ende des Pt $d_{3/2}$ -Bandes liegen und die sich mit zunehmender Ag-Konzentration zu niedrigeren Energien hin verschieben.

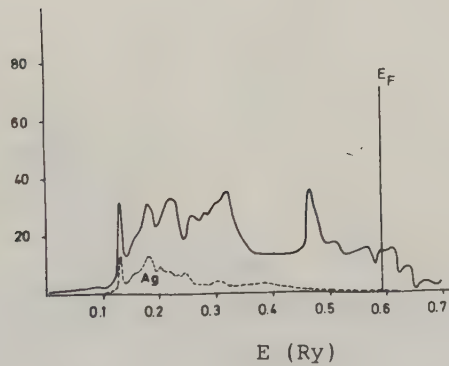
(a) $\text{Ag}_6\text{Pt}_{94}$

$n(E)$



(b) $\text{Ag}_{15}\text{Pt}_{85}$

$n(E)$



(c) $\text{Ag}_{30}\text{Pt}_{70}$

$n(E)$

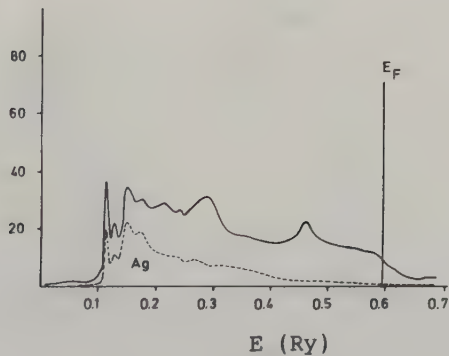
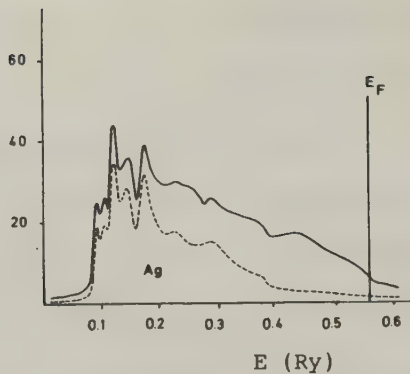


Abb. 6.18a-c Zustandsdichte $n(E)$ von $\text{Ag}_6\text{Pt}_{94}$ (a), $\text{Ag}_{15}\text{Pt}_{85}$ (b), $\text{Ag}_{30}\text{Pt}_{70}$ (c). Der jeweilige Beitrag (siehe Gl. (6.5)) der Komponente mit der geringeren Konzentration ist gestrichelt eingezeichnet.

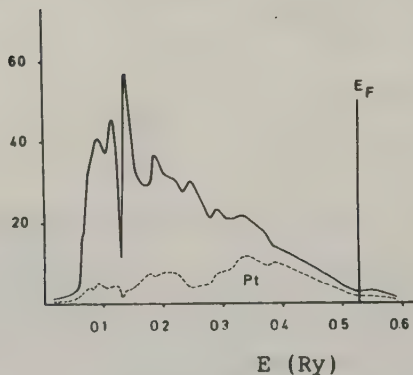
(d) $\text{Ag}_{50}\text{Pt}_{50}$

$n(E)$



(e) $\text{Ag}_{70}\text{Pt}_{30}$

$n(E)$



(f) $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$

$n(E)$

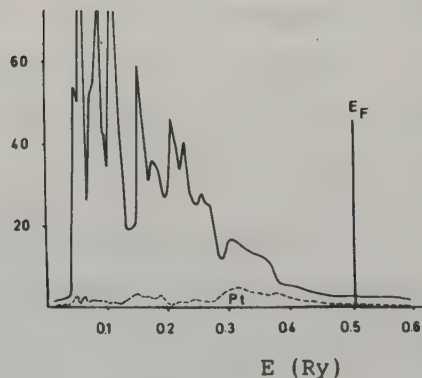
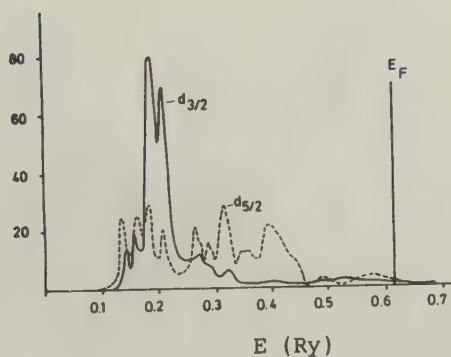


Abb. 6.18d-f Zustandsdichte $n(E)$ von $\text{Ag}_{50}\text{Pt}_{50}$ (d), $\text{Ag}_{70}\text{Pt}_{30}$ (e) und $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$ (f). Der jeweilige Beitrag (siehe Gl. (6.5)) der Komponente mit der geringeren Konzentration ist gestrichelt eingezeichnet.

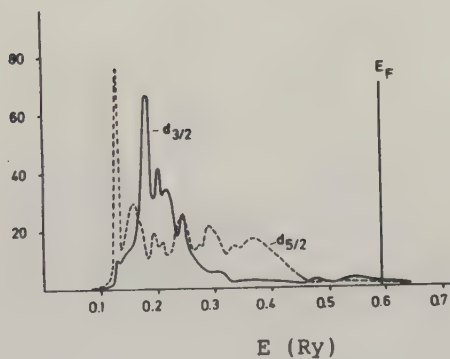
(a) $\text{Ag}_6\text{Pt}_{94}$

$n_{\kappa}^{\text{Ag}}(E)$



(b) $\text{Ag}_{15}\text{Pt}_{85}$

$n_{\kappa}^{\text{Ag}}(E)$



(c) $\text{Ag}_{30}\text{Pt}_{70}$

$n_{\kappa}^{\text{Ag}}(E)$

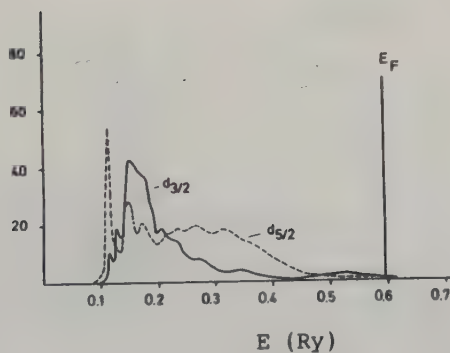
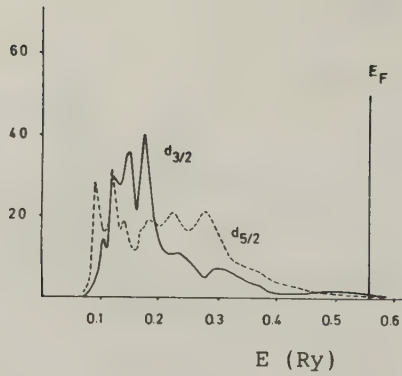


Abb. 6.19a-c Partielle d-Zustandsdichten $n_{\kappa}^{\text{Ag}}(E)$ von Ag in $\text{Ag}_6\text{Pt}_{94}$ (a), $\text{Ag}_{15}\text{Pt}_{85}$ (b), $\text{Ag}_{30}\text{Pt}_{70}$ (c).
(κ : 2 — (d_{3/2}); -3 - - - (d_{5/2}))

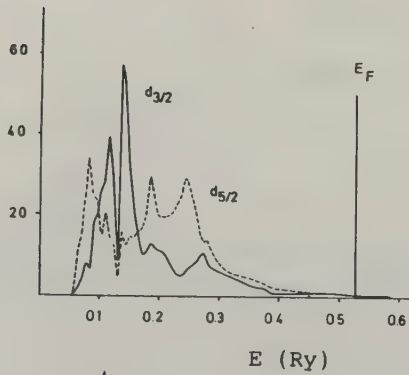
(d) $\text{Ag}_{50}\text{Pt}_{50}$

$n_{\kappa}^{\text{Ag}}(E)$



(e) $\text{Ag}_{70}\text{Pt}_{30}$

$n_{\kappa}^{\text{Ag}}(E)$



(f) $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$

$n_{\kappa}^{\text{Ag}}(E)$

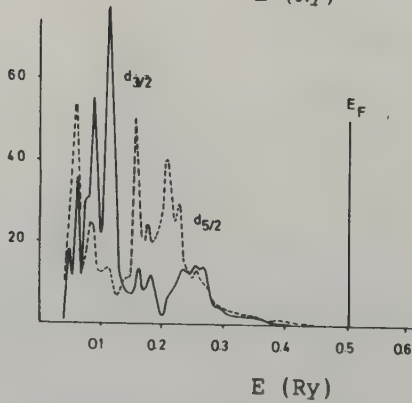
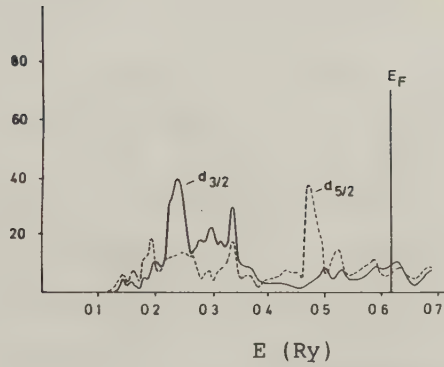


Abb. 6.19d-f Partielle d-Zustandsdichten $n_{\kappa}^{\text{Ag}}(E)$ von Ag in $\text{Ag}_{50}\text{Pt}_{50}$ (d), $\text{Ag}_{70}\text{Pt}_{30}$ (e) und $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$ (f).
(κ : 2 — ($d_{3/2}$); - - - ($d_{5/2}$))

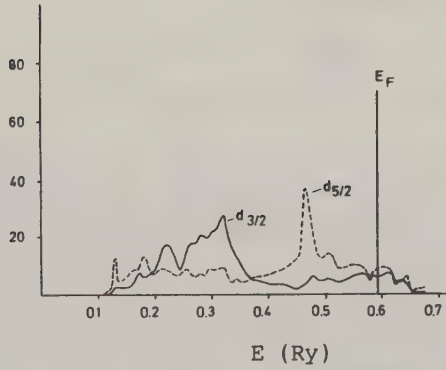
(a) $\text{Ag}_6\text{Pt}_{94}$

$n_{\kappa}^{\text{Pt}}(E)$



(b) $\text{Ag}_{15}\text{Pt}_{85}$

$n_{\kappa}^{\text{Pt}}(E)$



(c) $\text{Ag}_{30}\text{Pt}_{70}$

$n_{\kappa}^{\text{Pt}}(E)$

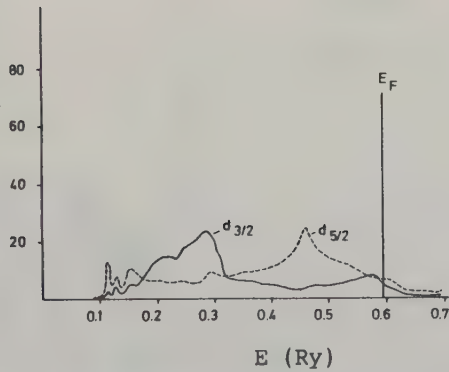
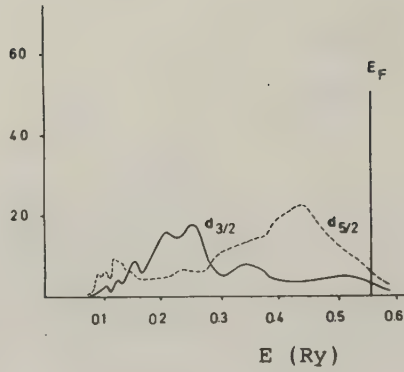


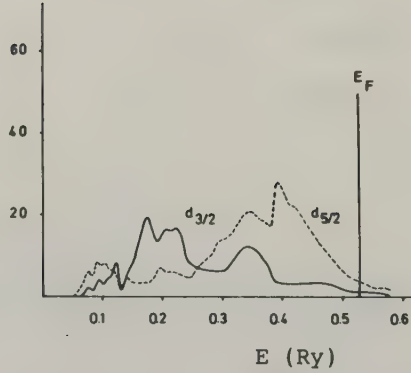
Abb. 6.20a-c Partielle d-Zustandsdichten $n_{\kappa}^{\text{Pt}}(E)$ von Pt in $\text{Ag}_6\text{Pt}_{94}$ (a), $\text{Ag}_{15}\text{Pt}_{85}$ (b); $\text{Ag}_{30}\text{Pt}_{70}$ (c).

(κ : 2 — ($d_{3/2}$); - - - ($d_{5/2}$))

(d) $\text{Ag}_{50}\text{Pt}_{50}$
 $n_{\kappa}^{\text{Pt}}(E)$



(e) $\text{Ag}_{70}\text{Pt}_{30}$
 $n_{\kappa}^{\text{Pt}}(E)$



(f) $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$
 $n_{\kappa}^{\text{Pt}}(E)$

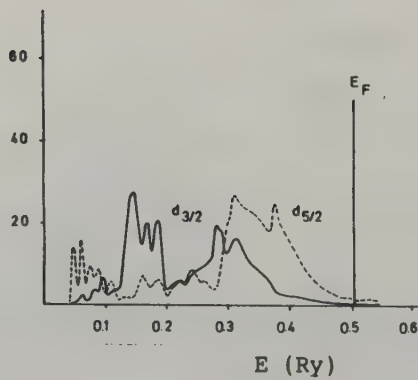


Abb. 6.20d-f Partielle d-Zustandsdichten $n_{\kappa}^{\text{Pt}}(E)$ von Pt in $\text{Ag}_{50}\text{Pt}_{50}$ (d), $\text{Ag}_{70}\text{Pt}_{30}$ (e) und $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$ (f).

(κ : 2 — ($d_{3/2}$); -3 - - - ($d_{5/2}$))

Gleichzeitig wird der Peak der $d_{5/2}$ -Zustandsdichte in der Nähe von 0,4 Ry immer schwächer. Ab etwa 40 at.% Ag ist dieser Peak schließlich ganz verschwunden, während die $d_{5/2}$ -Peaks bei niedrigeren Energien dafür stärker werden. Noch stärker als bei Ag werden die Strukturen des $d_{3/2}$ - und auch des $d_{5/2}$ -Bandes von Pt sehr rasch verwaschen, wenn man von reinem Pt ausgeht. Für die Legierung $Ag_{90}Pt_{10}$ scheint sich unterhalb etwa 0,25 Ry ein Bereich, bei dem 'Rückstreuung' von der stärker vertretenen Legierungskomponente eine Rolle spielt, von einem in der Energie höher liegenden Bereich abgespaltet zu haben, der sowohl im $d_{3/2}$ -Band als auch in den $d_{5/2}$ -Bändern zwei getrennte Peaks aufweist.

Die Gesamtzustandsdichte $n(E_F)$ an der Fermikante des Systems ist in Abb. 6.21 als Funktion der Konzentration aufgetragen.

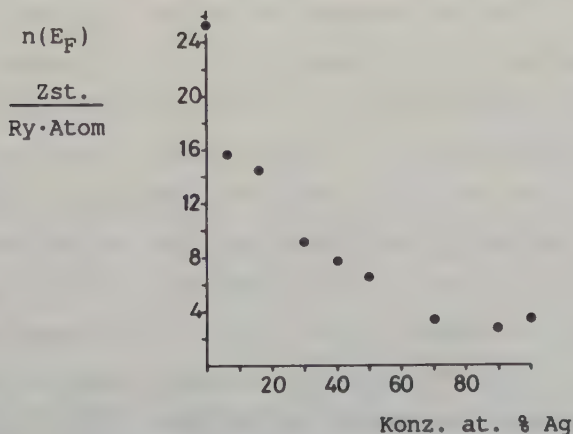


Abb. 6.21 Zustandsdichte an der Fermikante $n(E_F)$ von AgPt als Funktion der Konzentration (die Werte für reines Pt bzw. Ag stammen von MacDonald et al. (1981) bzw. (1982)).

Offensichtlich schließen die erhaltenen Ergebnisse sich gut an die Werte für die reinen Komponenten Pt (MacDonald et al 1981) und Ag (MacDonald et al. 1982) an. Besonders auffallend ist der steile Abfall von $n(E_F)$ auf der Pt-reichen Seite des Systems. Diese rasche Abnahme wurde bereits in den Abb. 6.18a-f deutlich und äußert sich auch in den Abb. 6.22a-f, die Schnitte der 'Fermifläche' mit den Ebenen ΓXK , ΓXU und ΓKU zeigen.

In den Abb. 6.22a-f ist die Blochsche Spektralfunktion $A^B(\vec{k}, E)$ längs einiger Richtungen für die Fermienergie durch die Lage der Maxima längs dieser Richtungen und ihrer Halbwertsbreite dargestellt. Ist diese Halbwertsbreite klein im Vergleich zur Dimension der Brillouinzone, so kann man auch bei einer ungeordneten Legierung von einer wohldefinierten Fermifläche sprechen. Dies scheint auf jeden Fall für $Ag_{90}Pt_{10}$, aber auch für $Ag_{70}Pt_{30}$ der Fall zu sein. Bei beiden Konzentrationen ist der 'Hals' des Fermikörpers von reinem Ag um den Punkt L noch deutlich zu erkennen. Auf der Pt-reichen Seite genügen dagegen bereits 6 at. % Ag um die Fermifläche in weit stärkerem Maße zu 'verschmieren' als bei $Ag_{70}Pt_{30}$. Dennoch sind noch starke Ähnlichkeiten mit der Fermifläche von reinem Pt bei dieser Legierung zu erkennen: zum einen die um den Punkt Γ zentrierte Fläche und zum anderen die Fläche, die die ΓXK - und ΓXU -Ebenen schneidet. Bei reinem Pt ist das zweite Band längs der Richtung ΓK nicht mehr vorhanden, so daß dort zwei voneinander getrennte 'Flossen' in der ΓXU - und der ΓKU -Ebene vorliegen.

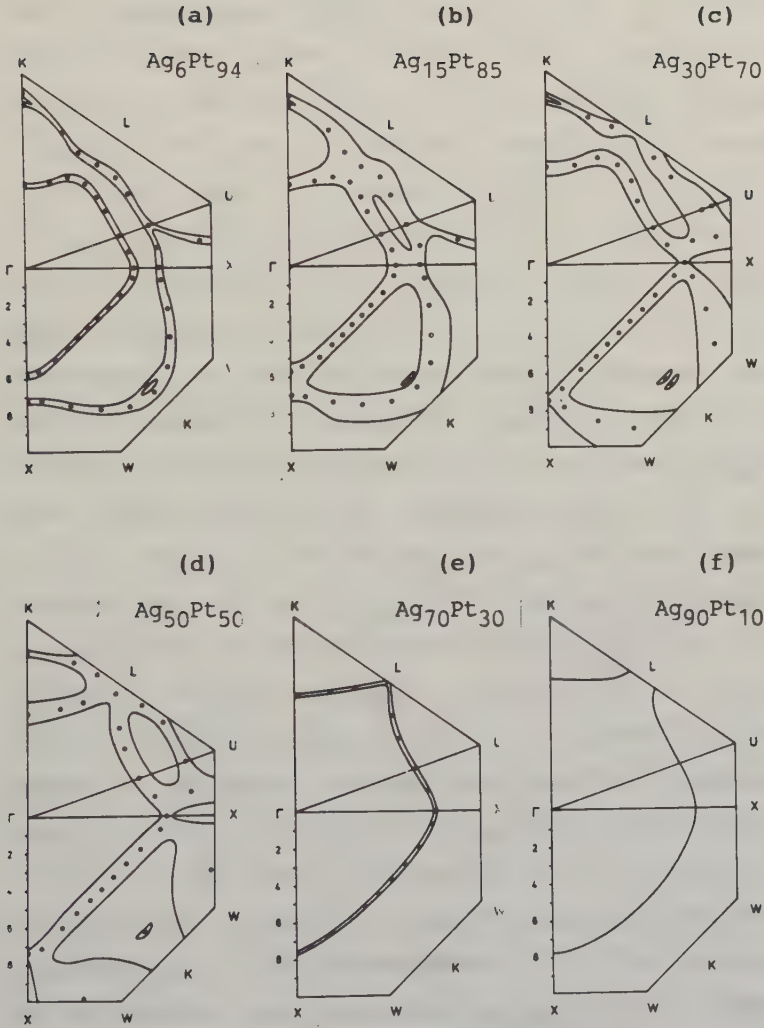
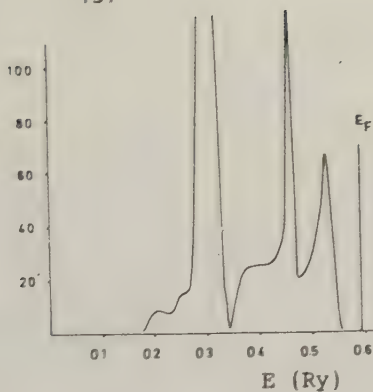


Abb. 6.22a-f Fermiflächen für $\text{Ag}_6\text{Pt}_{94}$ (a), $\text{Ag}_{15}\text{Pt}_{85}$ (b), $\text{Ag}_{30}\text{Pt}_{70}$ (c), $\text{Ag}_{50}\text{Pt}_{50}$ (d), $\text{Ag}_{70}\text{Pt}_{30}$ (e) und $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$ (f). Die Punkte markieren die Maxima der Blochschen Spektralfunktion $A^B(\vec{k}, E)$ und die Linien entsprechen ihrer Halbwertsbreite.

Die Blochschen Spektralfunktionen $A^B(\vec{k}, E)$, als Funktion der Energie für die verschiedenen Konzentrationen, sind in den Abb. 6.23a-f für den Punkt Γ mit $\vec{k}=(0,0,0)$ gezeigt. Die drei scharfen Peaks, die bei $\text{Ag}_{15}\text{Pt}_{85}$ zu sehen sind, stammen eindeutig von den Pt $\Gamma_8^+(d_{3/2})$ -, $\Gamma_7^+(d_{5/2})$ - und $\Gamma_8^+(d_{5/2})$ -Zuständen her. Nimmt die Ag-Konzentration zu, so verlieren die $\Gamma_7^+(d_{5/2})$ - und $\Gamma_8^+(d_{5/2})$ -Peaks sehr rasch an Intensität, während der $\Gamma_8^+(d_{3/2})$ -Peak zwar ebenfalls verbreitert wird, aber in viel schwächerem Maße. Geht man zu noch höherem Ag-Gehalt, so verschmelzen die beiden $d_{5/2}$ -Peaks allmählich miteinander bis bei $\text{Ag}_{50}\text{Pt}_{50}$ nur noch ein einziger breiter Peak zu erkennen ist. Bei weiterer Zunahme der Ag-Konzentration wird dieser Peak weiter abgeschwächt und verschiebt sich zu niedrigeren Energien. Bei $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$ erkennt man schließlich sehr deutlich die wohldefinierten Γ_7^+ - und Γ_8^+ -artigen Peaks von Ag und einen wesentlich kleineren Peak bei höheren Energien, der vom Pt stammt. In Abb. 6.24 ist skizziert wie sich die einzelnen Peaks der Blochsche Spektralfunktion $A^B(\vec{k}, E)$ bei $\vec{k}=(0,0,0)$, die sich eindeutig dem Ag bzw. dem Pt zuordnen lassen, mit der Konzentration entwickeln. Während die $\Gamma_7^+(d_{5/2})$ - und $\Gamma_8^+(d_{5/2})$ -Beiträge von Pt mit zunehmendem Ag-Gehalt rasch abnehmen, scheint der Pt $\Gamma_8^+(d_{3/2})$ -Beitrag ab etwa 40 at. % Ag von den Ag $d_{5/2}$ -Beiträgen überdeckt zu werden. Die Eigenschaften der Blochschen Spektralfunktion des AgPt, hier nur für den Punkt Γ dargestellt, erklären die relativ 'verwaschene' Struktur der Zustandsdichte im mittleren Konzentrationsbereich dieses Legierungssystems.

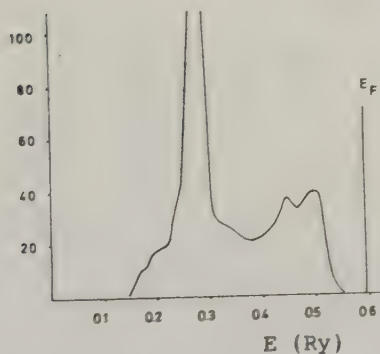
(a) $\text{Ag}_{15}\text{Pt}_{85}$

$A^B(\vec{k}, E)$



(b) $\text{Ag}_{30}\text{Pt}_{70}$

$A^B(\vec{k}, E)$



(c) $\text{Ag}_{40}\text{Pt}_{60}$

$A^B(\vec{k}, E)$

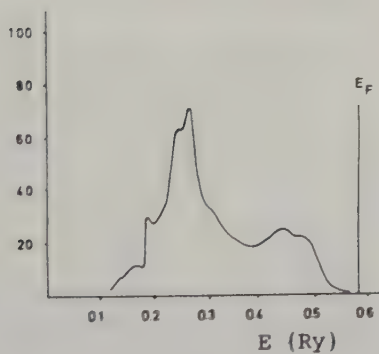
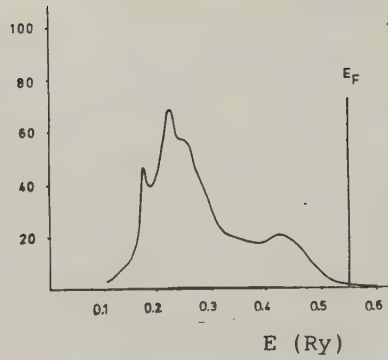


Abb. 6.23a-c Blochsche Spektralfunktion $A^B(\vec{k}, E)$ für den Punkt $\vec{k}=(0,0,0)$ (Γ) für

$\text{Ag}_{15}\text{Pt}_{85}$ (a), $\text{Ag}_{70}\text{Pt}_{30}$ (b), $\text{Ag}_{40}\text{Pt}_{60}$ (c).

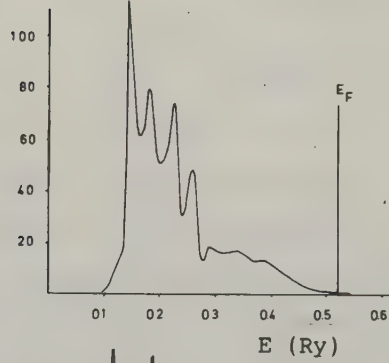
(d) $\text{Ag}_{50}\text{Pt}_{50}$

$A^B(\vec{k}, E)$



(e) $\text{Ag}_{70}\text{Pt}_{30}$

$A^B(\vec{k}, E)$



(f) $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$

$A^B(\vec{k}, E)$

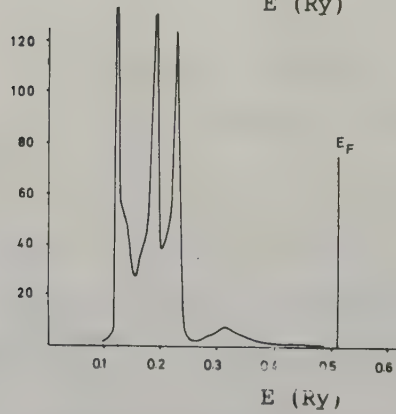


Abb. 6.23d-f Blochsche Spektralfunktion $A^B(\vec{k}, E)$ für den Punkt $\vec{k}=(0,0,0)$ (Γ) für

$\text{Ag}_{50}\text{Pt}_{50}$ (d), $\text{Ag}_{70}\text{Pt}_{30}$ (e) und $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$ (f).

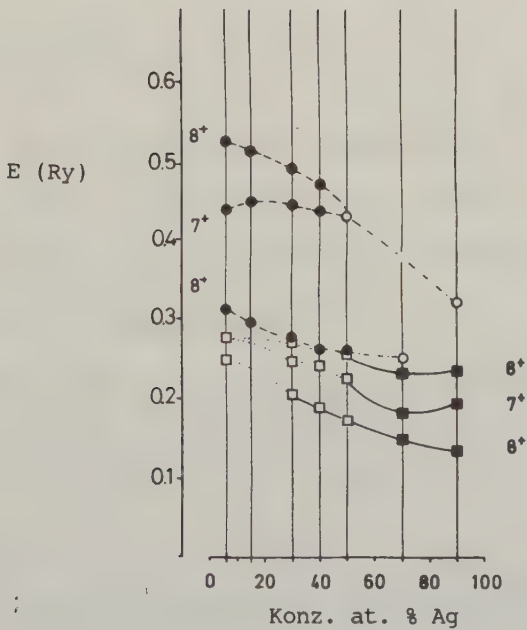


Abb. 6.24 Blochsche Spektralfunktion $A^B(\vec{k}, E)$ für den Punkt $\vec{k}=(0,0,0)$ (Γ) in Abhängigkeit der Konzentration.

(● : scharfe Pt-Peaks; ○ : schwache Pt-Peaks;

(■ : scharfe Ag-Peaks; □ : schwache Ag-Peaks;

Vergleich mit dem Experiment

Da das Legierungssystem AgPt nur eine sehr begrenzte gegenseitige Mischbarkeit besitzt und sich einphasige Proben nur durch rasches Abschrecken aus der Schmelze herstellen lassen (Ebert et al. 1983b), liegen zu AgPt experimentelle Daten praktisch nur für niedrigere Ag- bzw. Pt-Konzentrationen vor. Auf der Ag-reichen Seite des Systems wurden in den vergangenen Jahren von verschiedenen Experimentatoren Photoemissionsmessungen sowohl im UV ($\text{Ag}_{98}\text{Pt}_2$, $\text{Ag}_{95}\text{Pt}_5$: van der Marel et al. 1984) als auch im Röntgenbereich ($\text{Ag}_{95}\text{Pt}_5$, $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$: Hüfner et al. 1975) durchgeführt. Im Falle von $\text{Ag}_{98}\text{Pt}_2$ wurden im Gebiet des sp-Bandes von Ag zwei Peaks bei 2,65 und bei 1,6 eV unterhalb der Fermikante beobachtet (Abb. 6.25).

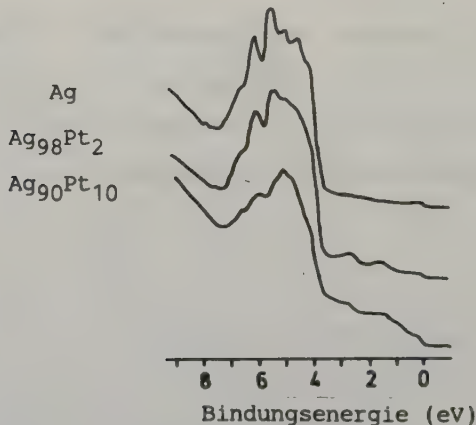


Abb. 6.25 UPS-Spektren von reinem Ag, $\text{Ag}_{98}\text{Pt}_2$ und $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$ bei einer Anregungsenergie von 10 eV (van der Marel et al. 1984).

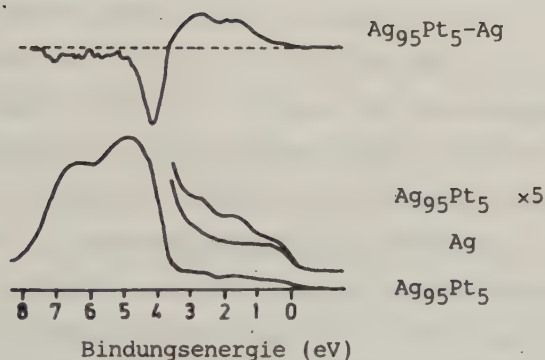


Abb. 6.26 XPS-Spektren von reinem Ag, $\text{Ag}_{95}\text{Pt}_5$ und Differenzspektrum (Hüfner et al. 1975).

Für $\text{Ag}_{95}\text{Pt}_5$ ist der Peak bei 1,6 eV weiterhin vorhanden und eine deutlich ausgeprägte Schulter im Bereich zwischen 2,5 und 3,0 eV zu erkennen (Abb. 6.26). Vergleicht man die Zustandsdichte von $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$ in Abb. 6.18f mit diesem Ergebnis, so sieht man, daß die beiden Peaks, die in der Zustandsdichtekurve bei etwa 3,0 und 1,65 eV auftreten, in ihrer Lage recht gut mit dem Experiment übereinstimmen. Der Ursprung dieser beiden Peaks wird aus der Abb. 6.20f, wo die partiellen Zustandsdichten von Pt in $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$ dargestellt sind, noch deutlicher. Wie man an dieser Abbildung erkennt, weist die Pt $d_{5/2}$ -Zustandsdichte tatsächlich zwei Peaks bei etwa 2,5 und 1,65 eV unterhalb der Fermikante auf, während die $d_{3/2}$ -Zustandsdichte in diesem Energiebereich zwei Peaks bei 3,0 und 2,5 eV hat. Wie bereits oben erwähnt wurde, ist auch in der Blochschen Spektralfunktion $A^B(\vec{k}, E)$ von $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$ für

$\vec{k}=(0,0,0)$ ein von den Ag-Peaks deutlich abgespaltener Pt-Peak bei 2,5 eV zu erkennen. Aus Abb. 6.20f läßt sich daher schliessen, daß der Peak bei 1,65 eV im experimentellen UPS-Spektrum von $\text{Ag}_{95}\text{Pt}_5$ von einem Peak der partiellen Pt $d_{5/2}$ -Zustandsdichte stammt, während die Schulter bei 2,5-3,0 eV von einer Überlagerung des zweiten Peaks der Pt $d_{5/2}$ -Zustandsdichte bei 2,5 eV mit den beiden Peaks der Pt $d_{3/2}$ -Zustandsdichte herrührt. van der Marel et al. (1984) erklärten die Doppelpeakstruktur von $\text{Ag}_{98}\text{Pt}_2$ in den UPS-Spektren durch eine Kristallfeldaufspaltung der Pt d-Niveaus entsprechend der Doppelgruppe O_h^* . Die von ihnen angegebene Spinbahnaufspaltung der $\Gamma_8^+(d_{3/2})$ - und $\Gamma_8^+(d_{5/2})$ -Niveaus von 1,2 eV erscheint verglichen mit der atomaren $d_{3/2}$ - $d_{5/2}$ Aufspaltung von 1,43 eV durchaus vernünftig. Jedoch ist die stark vereinfachende Interpretation dieser Autoren im Widerspruch zu den theoretischen Untersuchungen von Smith (1979) und ebenfalls zu den obigen Ergebnissen, die für $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$ über das ganze Leitungsband Pt-Beiträge zur Zustandsdichte ergaben.

Die partiellen Pt-d-Zustandsdichten für $\text{Ag}_{90}\text{Pt}_{10}$, die in Abb. 6.20f dargestellt sind, geben eine recht plausible Erklärung für die Doppelpeakstruktur der UPS-Spektren. Dennoch sollte besser der der Zustandsdichte entsprechende berechnete Photoelektronenstrom mit dem Experiment verglichen werden, um den Matrixelementen des Photoemissionsprozesses Rechnung zu tragen.

Die in Abb. 6.21 dargestellte Konzentrationsabhängigkeit der Zustandsdichte an der Fermikante gibt eine

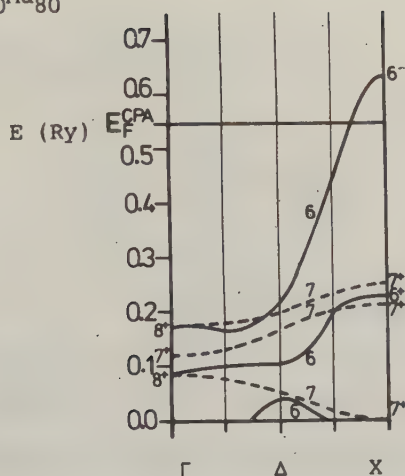
plausible Erklärung für die sehr rasche Abnahme der magnetischen Suszeptibilität, wenn Ag zu Pt hinzulegiert wird (Ebert 1981). Wie bereits in Kap. 6.2.1 erwähnt, so ist jedoch ein direkter Vergleich der Zustandsdichte an der Fermikante mit der magnetischen Suszeptibilität nur mit Vorbehalt möglich, da neben den Spin-Anteilen noch orbitale Anteile zur gesamten Suszeptibilität beitragen. Um eine direktere Vergleichsmöglichkeit mit dem Experiment zu haben, werden zur Zeit von Dr. Kuentzler (CNRS Straßburg) Messungen der spezifischen Wärme an AgPt-Proben durchgeführt. Ein wesentlich detaillierterer Vergleich der partiellen Zustandsdichten an der Fermikante mit dem Experiment wird, wie bereits erwähnt, durch die Berechnung der Spin-Gitterrelaxationsrate ermöglicht. Ein Vergleich der entsprechenden theoretischen Raten mit den bislang vorliegenden experimentellen Daten findet sich in Kap. 7.3.2. Zur Zeit werden in München weitere Legierungsproben im mittleren Konzentrationsbereich des Systems hergestellt (Stöhr 1985), um die experimentellen Daten (Suszeptibilität sowie Knight-Verschiebung und Spin-Gitterrelaxationsrate von Ag und Pt) zu vervollständigen.

6.3.2 Relativistische KKR-CPA Rechnungen zu AgAu

Das System AgAu gehört zu den Legierungssystemen, auf die die CPA-Methode erstmals angewandt wurde - sicher nicht zuletzt deshalb, weil sich Ag und Au über den ganzen Konzentrationsbereich mischen lassen und daher eine Fülle von experimentellen Daten vorliegt. Die von Gelatt und Ehrenreich (1974) durchgeführten Rechnungen basierten allerdings auf einem einfachen parametrisierten Modellhamiltonoperator. Im folgenden werden Ergebnisse wiedergegeben, die mittels der relativistischen KKR-CPA-Methode für $\text{Ag}_{20}\text{Au}_{80}$, $\text{Ag}_{40}\text{Au}_{60}$, $\text{Ag}_{60}\text{Au}_{40}$ und $\text{Ag}_{80}\text{Au}_{20}$ erhalten wurden.

Um einen ersten Überblick über die relativen Lagen der Ag- und Au-d-Bänder in den AgAu-Legierungen zu erhalten, wurde auch hier die Bandstruktur der beiden fiktiven reinen Komponenten entlang der Richtung ΓX im $\vec{k}$ -Raum für das Potential und die Gitterkonstante von $\text{Ag}_{20}\text{Au}_{80}$ berechnet. Wie man in Abb. 6.27 sieht, liegen die Verhältnisse offensichtlich ganz ähnlich wie bei $\text{Ag}_{70}\text{Pt}_{30}$ (Abb. 6.16). Während Ag ein relativ schmales d-Band besitzt (0,25 Ry), ist die Bandbreite von Au fast doppelt so groß (0,48 Ry). Auffallend ist daß die Lagen der $d_{3/2}$ -Bänder der beiden Komponenten ziemlich gleich sind. Dies kommt auch in Abb. 6.28, in der die Phasenverschiebungen $\delta_{\kappa}^a(E)$ ($a=\text{Ag,Au}$) für $\text{Ag}_{20}\text{Au}_{80}$ dargestellt sind, zum Ausdruck.

(a) Ag / $\text{Ag}_{20}\text{Au}_{80}$



(b) Au / $\text{Ag}_{20}\text{Au}_{80}$

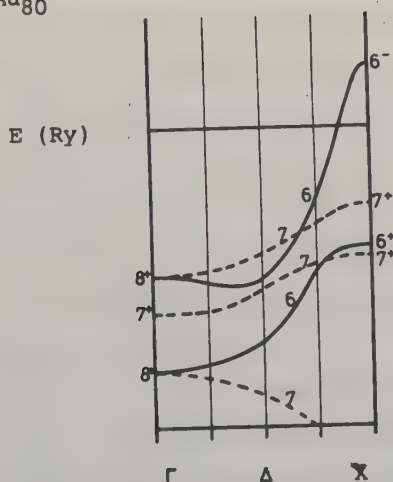


Abb. 6.27 Bandstruktur entlang der Richtung [100] von Ag (a) bzw. Au (b) für die Gitterkonstante und das Potential von $\text{Ag}_{20}\text{Au}_{80}$ (— Δ_6 -Symmetrie; - - - Δ_7 -Symmetrie).

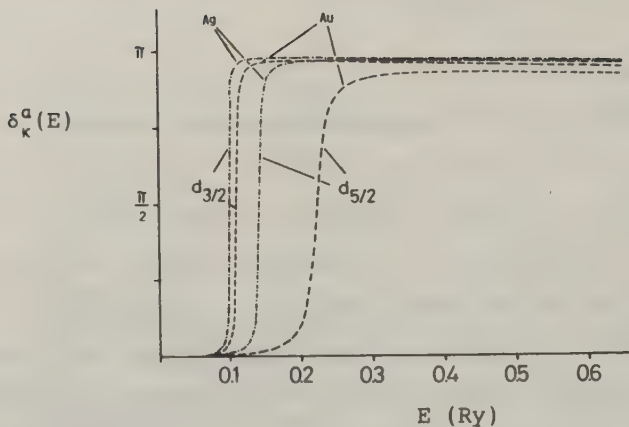


Abb. 6.28 d-Phasenverschiebungen $\delta_{\kappa}^a(E)$ von Ag (---) und Au (---) in $\text{Ag}_{20}\text{Au}_{80}$ für $\kappa=2$ ($d_{3/2}$) und $\kappa=-3$ ($d_{5/2}$)

Offensichtlich fallen die beiden sehr scharfen $d_{3/2}$ -Resonanzen fast zusammen, während die $d_{5/2}$ -Resonanzen wegen der unterschiedlichen Spin-Bahnaufspaltung von Ag und Au entsprechend deutlich voneinander getrennt sind. Weiterhin fällt auf, daß die $d_{5/2}$ -Resonanz von Au deutlich breiter ist als die von Ag, was zusammen mit der größeren Spin-Bahnaufspaltung zu der größeren Weite des d-Bandes von Au (Abb. 6.27) führt. Diese Eigenschaften der Phasenverschiebungen spiegeln sich, wie man aus Abb. 6.29 sieht, natürlich auch in der effektiven Streuamplitude $f_Y^{\text{CPA}}(E)$ der Legierung wider. Wie zu sehen ist, führt das Zusammenfallen der $d_{3/2}$ -Resonanzen dazu, daß der Imaginäranteil von $f_Y^{\text{CPA}}(E)$ für $\Gamma_8^+(d_{3/2})$ einen nahezu δ -artigen Verlauf besitzt und fast den Wert 1 erreicht, den ein vollkommen elastischer Streuer an der Resonanzstelle ($\delta_{\kappa}(E)=\pi/2$) erreicht (Gl. (5.83)).

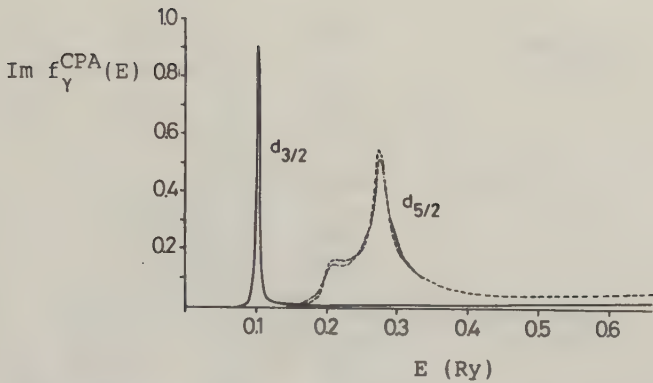


Abb. 6.29 Imaginärteil der effektiven Streuamplitude $f_Y^{\text{CPA}}(E)$ von $\text{Ag}_{20}\text{Au}_{80}$.

(— $\Gamma_8^+(d_{3/2})$; - · - · - $\Gamma_7^+(d_{5/2})$; - - - $\Gamma_8^+(d_{5/2})$)

Die Imaginäranteile der $d_{5/2}$ -Streuamplituden sind im Vergleich dazu wesentlich strukturierter und erstrecken sich sogar noch über den Bereich der $d_{5/2}$ -Resonanz des Au hinaus. In den Argand-Plots (Abb. 6.30) ist dieses sehr unterschiedliche Verhalten des $d_{3/2}$ - und der $d_{5/2}$ -Streu-kanäle ebenfalls deutlich zu erkennen. Während die Kurve für $d_{3/2}$ fast am Einheitskreis liegt, der eine vollkommen elastische Streuung repräsentiert, weichen die beiden $d_{5/2}$ -Kurven drastisch davon ab. Die schwach ausgeprägte Struktur der beiden $d_{5/2}$ -Kurven in Abb. 6.30 stammt von der Schulter des Imaginärteils von $f_Y^{\text{CPA}}(E)$ ($\gamma = \Gamma_7^+(d_{5/2})$ und $\Gamma_8^+(d_{5/2})$) (Abb. 6.29).

Ag₂₀Au₈₀

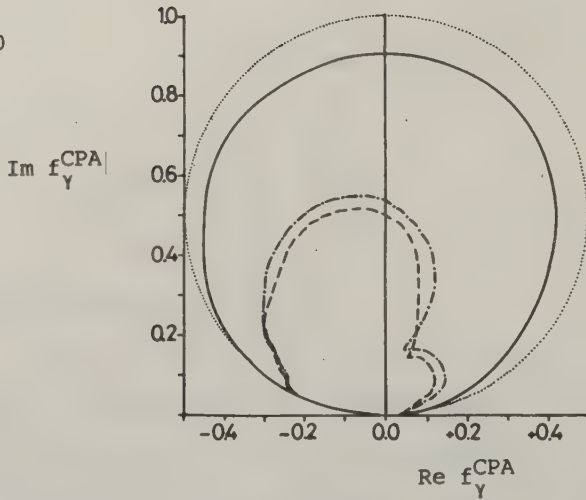


Abb. 6.30 Effektive Streuamplitude $f_Y^{\text{CPA}}(E)$ (Argand-Plot) für Ag₂₀Au₈₀ (— $\Gamma_8^+(d_{3/2})$; --- $\Gamma_7^+(d_{5/2})$; - - $\Gamma_8^+(d_{5/2})$)

Bei allen anderen untersuchten Konzentrationen zeigte sich ein völlig gleiches Bild. Das beinahe Zusammenfallen der $d_{3/2}$ -Resonanz von Ag und Au führt zu einer fast elastischen Streuung für den $\Gamma_8^+(d_{3/2})$ -Kanal, während die unterschiedlichen Lagen der $d_{5/2}$ -Resonanzen zu einer stark inelastischen, konzentrationsabhängigen Streuung in den Streukanälen $\Gamma_7^+(d_{5/2})$ und $\Gamma_8^+(d_{5/2})$ führt. Aus diesen Ergebnissen kann man bereits erwarten, daß man am unteren Ende des Leitungsbandes der AgAu-Legierungen ein relativ schmales stark strukturiertes $d_{3/2}$ -Band findet, während bei höheren Energien ein verwaschenes $d_{5/2}$ -Band liegen sollte, dessen Gestalt stark von der Konzentration abhängt. Die in den Abb. 6.31a-d gezeigten Zustandsdichten bestätigen diese Vermutungen in der Tat.

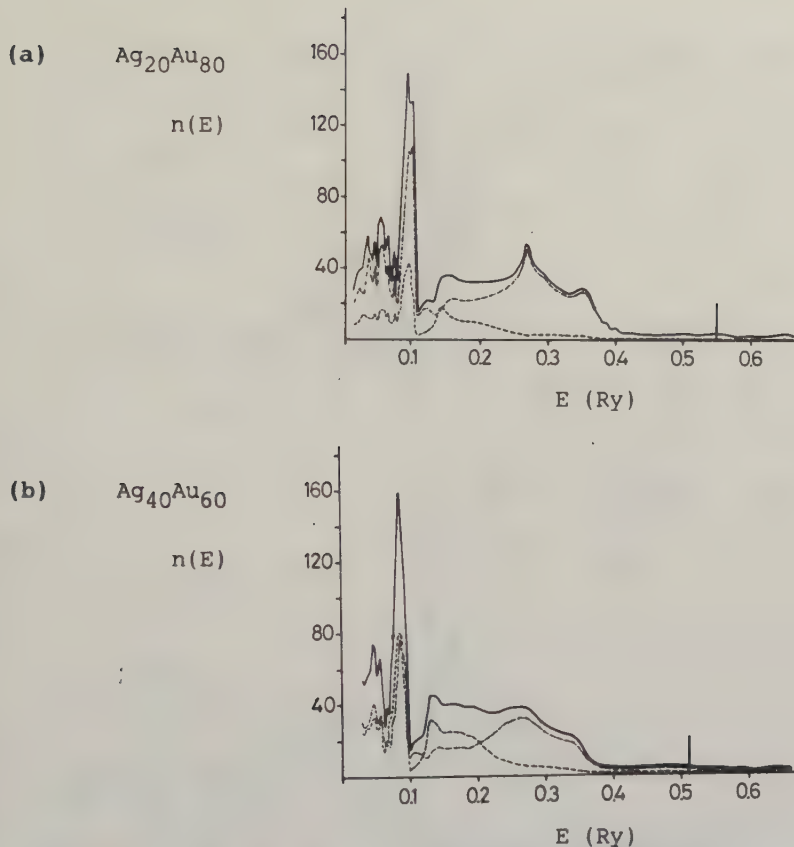


Abb. 6.31a-b Zustandsdichten $n(E)$ von $\text{Ag}_{20}\text{Au}_{80}$ (a) und $\text{Ag}_{40}\text{Au}_{60}$ (b) (- - Ag; - · - Au; — gesamt).

Allen vier untersuchten Legierungen ist ein sehr schmaler Peak in der Zustandsdichte im unteren Bereich des Leitungsbandes gemeinsam. Wie aus den partiellen, drehimpulsaufgelösten Zustandsdichten für Ag und Au in $\text{Ag}_{20}\text{Au}_{80}$ in Abb. 6.32a bzw. 6.32b zu entnehmen ist, stammt dieser Peak tatsächlich von der $d_{3/2}$ -Zustandsdichte, die für Ag und Au ein ganz ähnliches Aussehen besitzt.

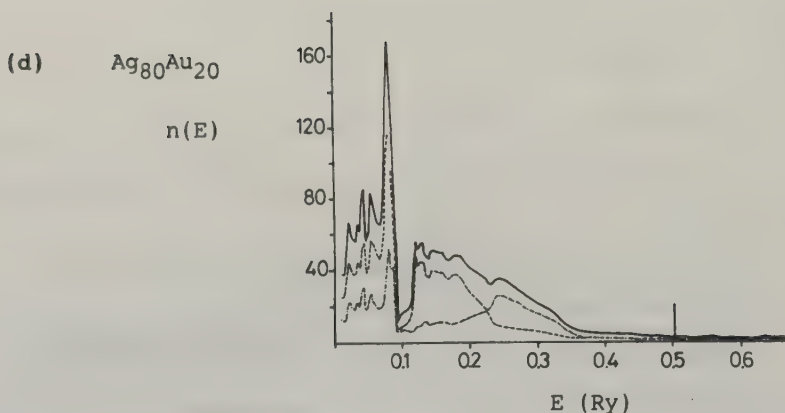
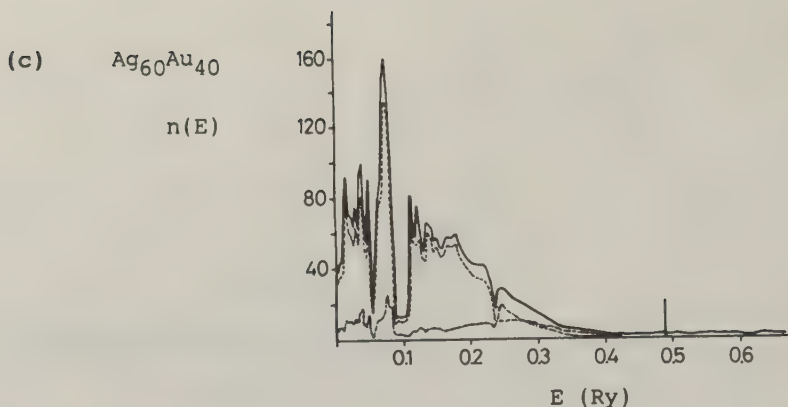
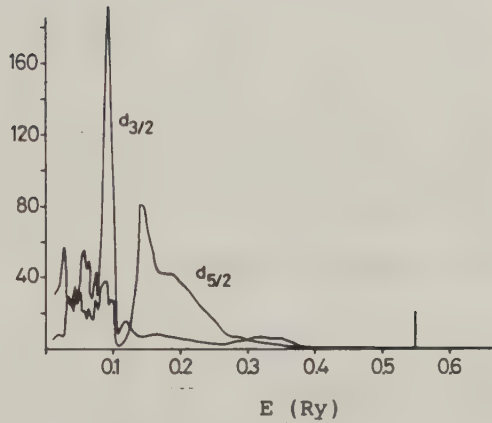


Abb. 6.31c-d Zustandsdichte $n(E)$ von $\text{Ag}_{60}\text{Au}_{40}$ (c) und $\text{Ag}_{80}\text{Au}_{20}$ (d) (- - Ag; - · - Au; — gesamt).

Die Gesamtzustandsdichte bei höheren Energien wird, wie sich aus Abb. 6.32a und 6.32b entnehmen läßt, dagegen von der $d_{5/2}$ -Zustandsdichte bestimmt. In völligem Einklang mit dem Bild, das man aus den effektiven Streuemplituden gewinnt, ändert sich die Gestalt der Gesamtzustandsdichte im oberen Energiebereich sehr stark mit der Konzentration.

(a)

$$\frac{n_{\Gamma}^{\text{Ag}}(E)}{\frac{\text{Zst.}}{\text{Ry} \cdot \text{Atom}}}$$



(b)

$$\frac{n_{\Gamma}^{\text{Au}}(E)}{\frac{\text{Zst.}}{\text{Ry} \cdot \text{Atom}}}$$

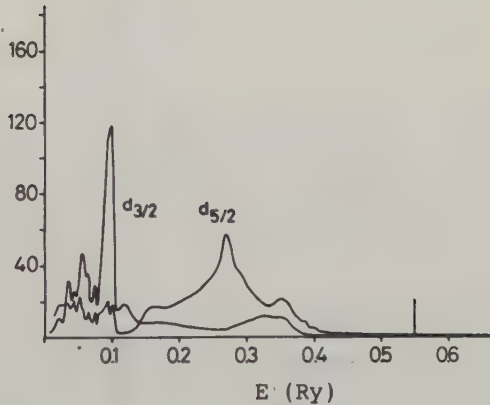


Abb. 6.32a-b Partielle Zustandsdichten $n_{\kappa}^a(E)$ von Ag (a) und Au (b) in $\text{Ag}_{20}\text{Au}_{80}$.

Wie die eingezeichneten, konzentrationsgewichteten partiellen Zustandsdichten in Abb. 6.31a-d zeigen stammen die energetisch höher liegenden Bereiche der Zustandsdichtekurven vorwiegend von Au her. Entsprechend beobachtet man auch daß die Breite des d-Bandkomplexes mit zunehmendem Ag-Gehalt immer kleiner wird.

Die Beiträge der einzelnen Komponenten zur Zustandsdichte lassen sich auch an Hand der Blochschen Spektralfunktion $A^B(\vec{k}, E)$ verfolgen. In den Abb. 6.33a-d sind diese Funktionen für den Γ -Punkt dargestellt. Auch hier zeigt sich wiederum ein gemeinsamer $d_{3/2}$ -Peak, der für alle Konzentrationen fast unverändert seine Lage und seine Intensität beibehält.

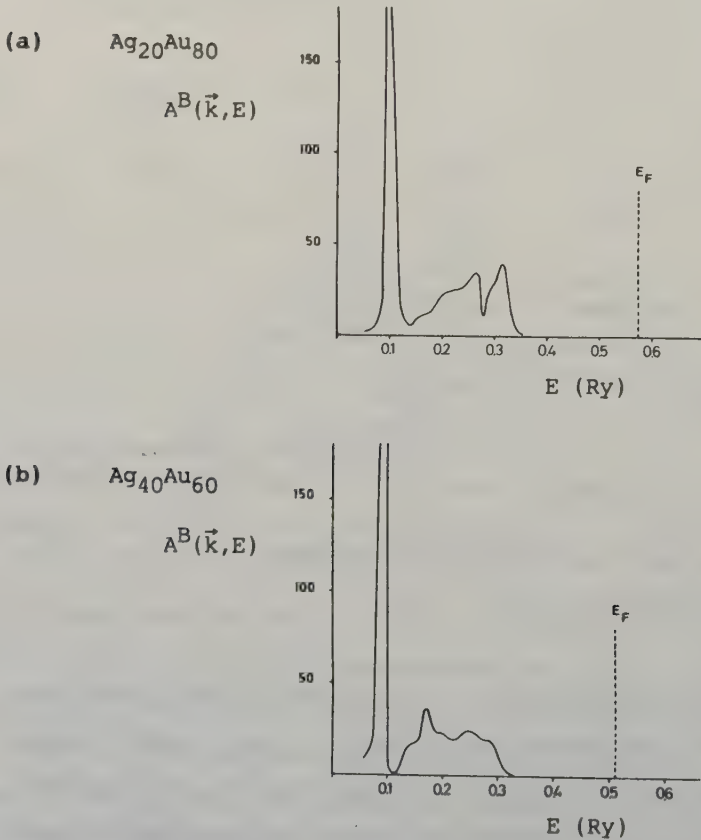


Abb. 6.33a-b Blochsche Spektralfunktion $A^B(\vec{k}, E)$ für den Punkt $\vec{k}=(0,0,0)$ (Γ) für $Ag_{20}Au_{80}$ (a) und $Ag_{40}Au_{60}$ (b).

Im Gegensatz dazu sieht man daß die beiden, für $\text{Ag}_{80}\text{Au}_{20}$ bereits relativ schwachen $d_{5/2}$ -Peaks mit zunehmendem Au-Gehalt rasch weiter verschmiert werden und an Intensität verlieren. Gleichzeitig treten die Au-Peaks, von denen sich bei $\text{Ag}_{80}\text{Au}_{20}$ der $\Gamma_8^+(d_{5/2})$ -Peak bereits deutlich von den Ag-Peaks abgespalten hat, mehr und mehr hervor.

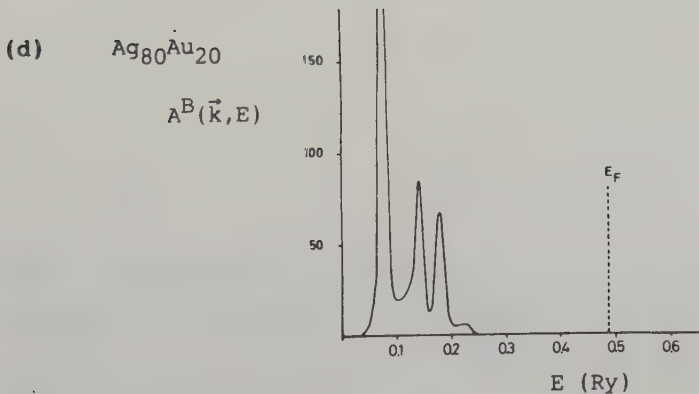
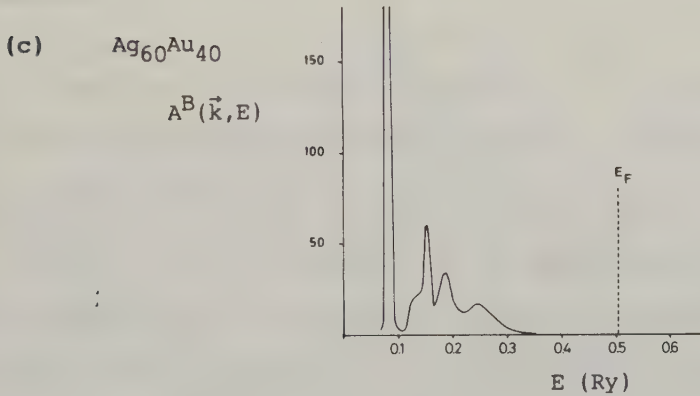


Abb. 6.33c-d Blochsche Spektralfunktion $A^B(\vec{k}, E)$ für den Punkt $\vec{k}=(0,0,0)$ (Γ) für $\text{Ag}_{60}\text{Au}_{40}$ (c) und $\text{Ag}_{80}\text{Au}_{20}$ (d).

Dazu ist allerdings zu bemerken, daß die Struktur der $d_{5/2}$ -Peaks bei den Au-reichen Legierungen viel stärker verwaschen ist, als auf der Ag-reichen Seite des Systems. Eine entsprechend eindeutige Zuordnung der Peaks zu Ag bzw. Au wie auf der Ag-reichen Seite ist daher auf der Au-reichen Seite nicht möglich.

Wie aus den eingezeichneten Lagen der Fermienergien in den Abb. 6.27-33 zu ersehen ist, liegt der d-Bandkomplex von AgAu für alle Konzentrationen weit unterhalb der Fermikante. Die Fermiflächen in Abb. 6.34 sind daher im wesentlichen durch das sp-Band und Ausläufer des d-Bandes bestimmt. Wie auch bei den Ag-reichen AgPt-Legierungen ist der für die Edelmetalle Cu, Ag und Au typische Hals des Fermikörpers um den L-Punkt der BZ zu erkennen. Besonders auffallend im Vergleich zu den Fermiflächen von $Ag_{90}Pt_{10}$ und $Ag_{70}Pt_{30}$ ist jedoch die extrem geringe Breite der Blochschen Spektralfunktion $A^B(\vec{k}, E)$.

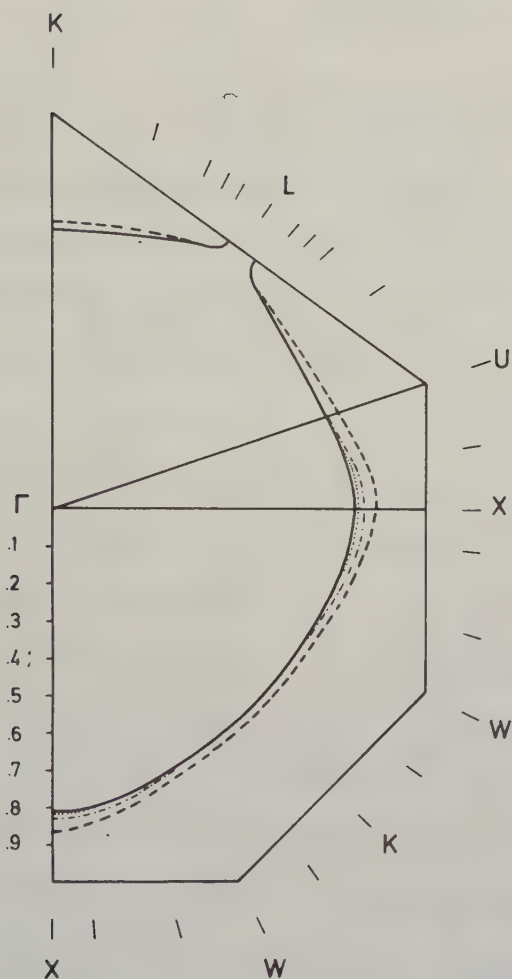


Abb. 6.34 Fermiflächen für $Ag_{20}Au_{80}$ (---),
 $Ag_{40}Au_{60}$ (-.-), $Ag_{40}Au_{60}$ (...) und $Ag_{80}Au_{20}$ (—).

Vergleich mit dem Experiment

Zum Legierungssystem AgAu gibt es mittlererweile eine ganze Reihe von Photoemissionsmessungen. Die Untersuchung, bei der bislang die beste Auflösung der Spektren erzielt werden konnte, ist die von McLachlan et al. (1974). Die Ergebnisse dieser Messungen mit Photonenenergien von 21,0 und 40,8 eV sind in den Abb. 6.35a und 6.35b zusammengefaßt.

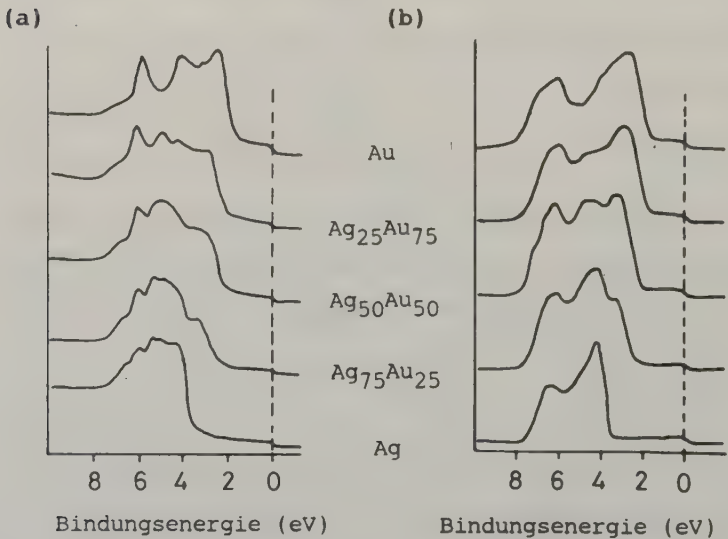


Abb. 6.35 UPS-Spektren von AgAu bei einer Anregungsenergie von 20,1 eV (a) und 40,1 eV (b) (McLachlan et al. 1974).

Wie bereits erwähnt, ist ein direkter Vergleich von Photoemissionsmessungen mit einer berechneten Bandstruktur im Grunde nicht gerechtfertigt. Dennoch sollten beide Kurven, wie weiter oben argumentiert wurde, in ihren wesentlichen Merkmalen übereinstimmen. Vergleicht man also die Spektren in Abb. 6.35a und 6.35b mit den berechneten Zustandsdichten von Abb. 6.31, so stellt man fest, daß sie in Übereinstimmung mit den Zustandsdichtekurven einen markanten Peak am unteren Ende des Leitungsbandes aufweisen. Die Lage dieses Peaks bei einer Bindungsenergie von 6,0-6,2 eV ist nahezu konzentrationsunabhängig und wird durch die Rechnung sehr gut wiedergegeben (6,1 eV). Wie bei der berechneten Zustandsdichte, so hängt die Gestalt der Spektren im oberen Teil des Leitungsbandes sehr stark von der Konzentration ab. Dabei stellt man insbesondere fest, daß der steile Abfall des d-Bandes am oberen Ende des Leitungsbandes, die obere d-Bandkante, mit zunehmendem Ag-Gehalt immer weiter in der Energie absinkt. Die obere d-Bandkante läßt sich mehr oder weniger wohldefiniert aus einer ganzen Reihe von anderen Experimenten ablesen. In Abb. 6.36 sind die Ergebnisse der oben dargestellten UPS-Messungen sowie von Faraday-Effekt- (McAlister et al. 1965) und von Reflektivitätsmessungen (Wessel 1963) theoretischen Daten zu Ag und Au (MacDonald et al. 1982) und den obigen KKR-CPA-Daten gegenüber gestellt. Offensichtlich sind die experimentellen Daten untereinander durchaus konsistent und sind in recht guter Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen.

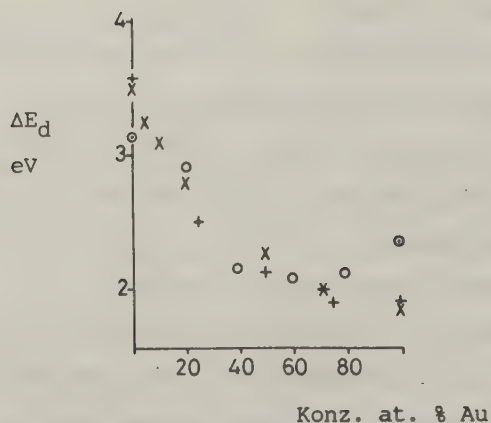


Abb. 6.36 Abstand ΔE_d der oberen d-Bandkante von der Fermienergie E_F von AgAu aus verschiedenen Experimenten bestimmt im Vergleich mit der Theorie.

Theorie: o KKR-CPA (Ebert et al. 1985b)

o LAPW (MacDonald et al. 1982)

Experiment: * Faraday Effekt (McAlister et al. 1965)

x Reflektivitätsmessungen (Wessel 1963)

+ UPS (McLachlan et al. 1974)

Wie man sieht, schließen sich die Daten für die Legierungen recht gut an die Werte für die reinen Komponenten an. Aus diesem Grunde wurde von einigen Autoren (Wessel 1963, Beaglehole und Erlbach 1972) angenommen, daß AgAu ein 'reines' 'Virtual-Crystal'-Verhalten (siehe Kap. 5.4.1) zeigt. Nilsson und Forssell (1974) schloßen aus ihren optischen Untersuchungen an AgAu, daß der Grenzwert für die Absorptionskante auf der Au-armen Seite des Systems einige Zehntel eV unterhalb des Wertes für reines Ag liegt. Selbst, wenn dies tatsächlich zutreffen sollte, so geht aus Abb. 6.36 dennoch eindeutig hervor, daß das

System AgAu sich in seinen elektronischen Eigenschaften drastisch von AgCu unterscheidet (vgl. Kap. 6.2.2). Im Gegensatz zu dem 'split-band'-Verhalten von AgCu ergaben die KKR-CPA-Rechnungen zu AgAu eine fast vollständige Überlappung der Ag- und Au-d-Bänder und ein 'Virtual-Crystal'-Verhalten für den unteren Bereich des Leitungsbandes. Diese Ergebnisse stehen in völligem Einklang mit den UPS-Messungen von McLachlan et al. (1974) (Abb. 6.35) und den optischen Messungen von Rivory (1977) (siehe Kap. 6.2.2).

Die gute Übereinstimmung in Abb. 6.36 ist ein relativ wichtiges Resultat für die Verlässlichkeit der durchgeführten KKR-CPA-Rechnungen, da die theoretische Fermikante der Legierungen wegen numerischer Probleme nur aus der integralen Zustandsdichte (Gl. (6.7)) ermittelt werden konnte. Dieses Ergebnis stellt daher sicher, daß Abb. 6.34 tatsächlich Schnitte der Blochschen Spektralfunktion $A^B(\vec{k}, E)$ für die Fermienergie darstellt und nicht für eine von der Fermienergie abweichende Energie. Wie bereits erwähnt, ist an diesen Abbildungen die extrem geringe Breite der Schnitte auffallend. Man kann bei diesem Legierungssystem daher offensichtlich für den ganzen Konzentrationsbereich von einer Fermifläche im eigentlichen Sinne sprechen. Da die Breite der Schnitte in Abb. 6.34 ein Maß für die inverse Lebensdauer eines elektronischen Zustandes darstellen, hat man für AgAu offensichtlich eine relativ lange Lebensdauer der elektronischen Zustände zu erwarten (vgl. Abb. 6.22). Es ist daher nicht verwunderlich, daß es bei diesem Legie-

run gssystem gelang, deHaas vanAlphen-Messungen bis zu einem Ag-Gehalt von 15 at. % durchzuführen (van Deursen et al. 1981). Leider wurde bei diesen Messungen nur die Änderung des Durchmessers des Halses um den L-Punkt vermessen, die sich aus den Rechnungen nicht genau genug ermitteln ließ. Wie man aus der Abb. 6.37 sieht, passen jedoch die übrigen Ergebnisse zur Dimension des Fermikörpers recht gut mit den experimentellen Daten aus deHaas vanAlphen-Messungen an reinem Ag und reinem Au zusammen.

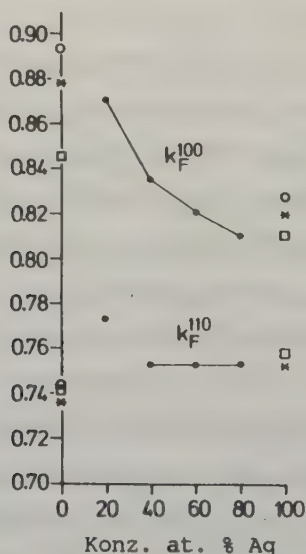


Abb. 6.37, Fermikörperdimensionen von AgAu (Länge des Fermivektors k_F entlang den Richtungen [100] und [110] in der Skalierung von Abb. 6.34).

Theorie: ● KKR-CPA (Ebert et al. 1985b);
 ○ LAPW (MacDonald et al. 1982);
 □ RCM (Eckardt et al. 1984);

Experiment: ★ deHaas vanAlphen-Effekt
 (Coleridge und Tempelton 1981)

7 Anwendung der Methode der Greenschen Funktion zur Berechnung von NMR-Parametern

Wie sich in Kapitel 4. bei der Diskussion der NMR-Messungen an reinem Ti und amorphen CuTi- und CuZr-Legierungen und vor allem beim Vergleich der NMR-Daten von Ag in kristallinem AgPd bzw. AgPt sehr deutlich zeigte, führt eine Interpretation experimenteller NMR-Daten auf der Grundlage der 'traditionellen' Ausdrücke für die Knight-Verschiebung und die Spin-Gitterrelaxationsrate von Kap. 2 auf eine Reihe von ganz erheblichen Problemen. Dabei ergeben sich insbesondere folgende Fragen:

- Lassen sich die sehr komplexen Ausdrücke für die orbitalen Beiträge zur Knight-Verschiebung (Gl. (2.22) und (2.23)) zuverlässig auswerten (dies wurde bislang offensichtlich nicht versucht) ?
- Kann man die traditionellen Ausdrücke für die Knight-Verschiebung und die Spin-Gitterrelaxationsrate auf das Legierungsproblem anwenden ?
- Wie lassen sich relativistische Effekte, die in der NMR sicher eine Rolle spielen, korrekt beschreiben ?
- Wie kann man Austausch- und Korrelationseinflüssen auf die Knight-Verschiebung Rechnung tragen ?

Eine Möglichkeit diese Probleme zu lösen bzw. völlig zu umgehen bietet die Verwendung der Methode der Green-

schen Funktion. Die wohl erste Anwendung dieser Technik auf Probleme der magnetischen Kernresonanz in Metallen stammt von Stephen (1961), der auf diese Weise das dem deHaas vanAlphen-Effekt entsprechende, oszillierende Verhalten der Knight-Verschiebung des freien Elektronengases untersucht hat. In neueren Arbeiten (z.B. Gyorffy und Stott 1971, Gerbeth und Mrosan 1984) wurde die Methode der Greenschen Funktion vor allem auf den Fermikontaktbeitrag zur Knight-Verschiebung angewandt, wobei allerdings der Einfluß von Austausch-Korrelationseffekten unberücksichtigt blieb.

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, wie sich mit Hilfe der Mehrfachstreuformulierung der Greenschen Funktion Ausdrücke für die Spin- und orbitalen Beiträge zur Knight-Verschiebung und Spin-Gitterrelaxationsrate finden lassen, die Austausch- und Korrelationseffekten im Rahmen der lokalen Spindichte-Näherung (LSDA) Rechnung tragen, die sehr breite Anwendungsmöglichkeiten besitzen und sich darüber hinaus in sehr einfacher Weise zu einer relativistischen Formulierung erweitern lassen. Neben der Behandlung von reinen Metallen lassen sich die gefundenen Formulierungen in völlig entsprechender Weise auch auf geordnete und ungeordnete Legierungen anwenden. Ein sehr interessantes weiteres Anwendungsgebiet wird die Untersuchung von Nahordnungseinflüssen auf die NMR-Messgrößen sein.

Im folgenden werden die Herleitungen der Ausdrücke für die Knight-Verschiebung und die Spin-Gitterrelaxationsrate, sowie deren relativistische Verallgemeinerung in Kürze dargestellt. Die Leistungsfähigkeit der gefun-

denen Formulierungen wird durch die Berechnung der Spin-Gitterrelaxationsrate von Ag in AgPd und Cu in CuPd, sowie von Cu und Rh in CuRh, der Knight-Verschiebung von V, Cr, Nb und Mo und einer relativistischen Behandlung der Spin-Gitterrelaxationsrate von Ag und Pt in AgPt demonstriert.

Zentraler Ausgangspunkt bei den folgenden Überlegungen ist der Hamiltonoperator, der die Kopplung des magnetischen Momentes des Kernes $\vec{\mu}_n$ mit dem elektrischen Strom $\vec{j}_{el}$ der ihn umgebenden Elektronen beschreibt

$$H = - 1/c \quad \vec{A}_n(\vec{r}) \cdot \vec{j}_{el}(\vec{r}) \quad (7.1)$$

Dabei ist $\vec{j}_{el}$ als Operator aufzufassen (Messiah 1962) und das Vektorpotential $\vec{A}_n(\vec{r})$ auf Grund des magnetischen Momentes des Kernes ist durch $\vec{\mu}_n \times \vec{r}/r^3$ gegeben. Mit Hilfe der Relation $\vec{\mu}_n = \gamma_n \hbar \vec{I}$ läßt sich Gl. (7.1) in die folgende Form bringen

$$H = \text{const.} \quad (I_z H_{el,z} + I_+ H_{el,-} + I_- H_{el,+}) \quad (7.2)$$

wobei die Größen $H_{el,i}$ für den elektronischen Anteil des Hamiltonoperators in Gl. (7.1) stehen und + und - in gewohnter Weise Erhöhungs- und Erniedrigungsoperatoren kennzeichnen (z.B. Slichter 1980). Liegt nun ein äußeres Magnetfeld in z-Richtung an, so wird der Erwartungswert des ersten Terms auf der rechten Seite von Gl. (7.2) die Knight-Verschiebung bestimmen und die beiden letzten den Spin-Gitter-Relaxationsprozess ermöglichen.

7.1.1 Spin-Gitterrelaxationsrate

Der Spin-Gitter-Relaxationsprozess in Metallen wird durch die magnetischen und elektrischen (quadrupolaren) Wechselwirkungen zwischen den Kernen und den sie umgebenden Leitungselektronen verursacht. Dieser Vorgang besteht in einem Energieaustausch zwischen dem Kernspinsystem und dem Elektronensystem und ist nur möglich, da das Energiespektrum der Leitungselektronen quasikontinuierlich ist.

Um die Spin-Gitterrelaxationsrate durch die elektronischen Eigenschaften eines Metalls auszudrücken, geht man im allgemeinen von der 'goldenen Regel' der zeitabhängigen Störungstheorie aus (Jaccarino 1967). Wie weiter unten gezeigt wird, läßt sich die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit $W_{mm'}$ für einen Übergang zwischen zwei Kernzuständen $|m\rangle$ und $|m'\rangle$, der durch die magnetische Dipolwechselwirkung zwischen dem Kern und dem Elektronensystem induziert wird, wie folgt aufteilen

$$W_{mm'} = W (| \langle m' | I_+ | m \rangle |^2 + | \langle m' | I_- | m \rangle |^2) \quad (7.3)$$

Die Größe W wird dabei nur durch die elektronischen Eigenschaften des Systems bestimmt und legt, wie sich leicht zeigen läßt (z.B. Ebert et al. 1985c), die Spin-Gitterrelaxationszeit T_1 fest

$$T_1 = 1 / 2W \quad (7.4)$$

die damit unabhängig vom Kernspin I ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit $W_{mm'}$ in Gl. (7.3) wird durch die Summe

aller möglichen Übergänge des Gesamtsystems (Kern + Elektronen) von einem Zustand $|n,m\rangle = |n\rangle |m\rangle$ in einen Zustand $|n'\rangle |m'\rangle$ bestimmt, wobei $|n\rangle$ und $|n'\rangle$ besetzte bzw. unbesetzte elektronische Zustände sein müssen

$$W_{mm'} = 2\pi/\hbar \quad (7.5)$$

$$\sum_{n,n'} |\langle n',m' | H | n,m \rangle|^2 \delta(E_{n'} - E_n + \hbar\omega_I) f(E_n) (1 - f(E_{n'}))$$

Dabei ist H der Hamiltonoperator der die Kopplung des Kernes mit dem Elektronensystem beschreibt (Gl. (7.1)) und $\hbar\omega_I = E_{m'} - E_m$ bezeichnet den Energieunterschied der Kernzustände $|m\rangle$ und $|m'\rangle$. Wie von Korringa (1950) gezeigt wurde, läßt sich das Produkt der Fermifunktionen $f(E)$ in Gl. (7.5) mit der δ -Funktion, die die Energieerhaltung zum Ausdruck bringt, wie folgt annähern

$$\begin{aligned} & \delta(E_{n'} - E_n + \hbar\omega_I) f(E_n) (1 - f(E_{n'})) \\ & \sim k_B T \delta(E_{n'} - E_F) \delta(E_n - E_F) \end{aligned} \quad (7.6)$$

Spaltet man nun H entsprechend der Gl. (7.2) auf, so erhält man für den Fall $m' = m+1$

$$W_{mm'} = 2\pi k_B T \hbar^{-2} |\langle m' | I_+ | m \rangle|^2 \quad (7.7)$$

$$\sum_{n,n'} |\langle n' | H_{el,-} | n \rangle|^2 \delta(E_n - E_F) \delta(E_{n'} - E_F)$$

und einen völlig entsprechenden Ausdruck für den anderen möglichen Übergang $m' = m-1$. Aus dieser Gleichung ist

ersichtlich, daß die Größe W von Gl. (7.3) bzw. (7.4), die die T_1 -Zeit bestimmt durch

$$W = 2\pi k_B T \sum \gamma_n^2 \quad (7.8)$$

$$\sum_{n,n'} |\langle n' | H_{el,-} | n \rangle|^2 \delta(E_n - E_F) \delta(E_{n'} - E_F)$$

gegeben ist. Durch Verwendung einer Konfigurationsraumdarstellung für die Matrixelemente $\langle n' | H_{el,-} | n \rangle$ und die entsprechende spektrale Darstellung für die Einteilchen-Greensche Funktion (Gl. (5.65)) läßt sich die Spin-Gitterrelaxationsrate $(T_1 T)^{-1}$ nun wie folgt ausdrücken

$$(T_1 T)^{-1} = 4\pi k_B \sum (\gamma_n / \pi)^2 \quad (7.9)$$

$$\int \int H_{el,-}(\vec{r}) \text{Im} G(\vec{r}, \vec{r}', E_F) \text{Im} G(\vec{r}', \vec{r}, E_F) H_{el,-}(\vec{r}') d^3 r d^3 r'$$

Diese Formulierung für die Spin-Gitterrelaxationsrate ist in ihrer Anwendung nicht auf reine Metalle beschränkt, sondern läßt sich z.B. auch auf ungeordnete Legierungen anwenden. In diesem Falle muß zur Bestimmung von $(T_1 T)^{-1}$ einer Legierungskomponente α die Greensche Funktion $G(\vec{r}, \vec{r}', E_F)$ in Gl. (7.9) durch die auf diese Komponente projizierte konfigurationsgemittelte Greensche Funktion $G^\alpha(\vec{r}, \vec{r}', E_F)$ (Gl. (5.114)) ersetzt werden.

Eine wesentliche Erleichterung bei der Auswertung von Gl. (7.9) für die Spin-Gitterrelaxationsrate ergibt sich durch die relativ kurze Reichweite der Hyperfeinwechselwirkung (siehe Gl. (7.1) ff.). Aus diesem Grunde ist es gerechtfertigt die Integrationsbereiche in Gl.

(7.9) auf die zentrale Wigner-Seitz-Zelle zu beschränken. Für eine tatsächliche Berechnung von $(T_1 T)^{-1}$ mittels Gl. (7.9) muß nun $H_{el,-}(\vec{r})$ und der Ausdruck in Gl. (5.112) bzw. (5.142) für die Greensche Funktion $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ eingesetzt werden. Verwendet man den Operator $H_{el,-}(\vec{r})$ in seiner nichtrelativistischen Formulierung, in der er sich additiv aus dem Fermikontaktterm und dem Spin- und Orbitalterm zusammensetzt (Gl. (2.1)), so führt Gl (7.9) für reine Metalle auf die in Kap. 2.1 angegebenen Ausdrücke für die einzelnen Beiträge zur Spin-Gitterrelaxationsrate wie sie auf anderem Wege von Korringa (1950) und Obata (1963) abgeleitet wurden. Für eine Legierung erhält man das wichtige Ergebnis, daß diese Gleichungen übernommen werden dürfen, wobei die Zustandsdichten nun aber durch die partiellen Zustandsdichten der Komponenten zu ersetzen sind. Dies bedeutet letztlich, daß die Spin-Gitterrelaxationsrate, sofern die Beschränkung der Integration in Gl. (7.9) auf die zentrale Wigner-Seitz-Zelle gerechtfertigt ist, tatsächlich eine Meßsonde für die lokale Zustandsdichte an der Fermikante ist und im Gegensatz zur Knight-Verschiebung (siehe unten) praktisch nicht durch interatomare Effekte beeinflusst wird.

7.1.2 Anwendung auf Ag in AgPd, auf Cu in CuPd
sowie auf Cu und Rh in CuRh

Die beiden Legierungssysteme AgPd und CuPd wurden früher von vielen Autoren als Beispiele angeführt auf die das Starrbandmodell von Mott (1964) anwendbar ist, da die Konzentrationsabhängigkeit des elektronischen Beitrags zur spezifischen Wärme und auch der magnetischen Suszeptibilität sich scheinbar gut durch dieses einfache Legierungsmodell beschreiben lassen. Messungen von Komponenten-spezifischen Meßgrößen, wie der Knight-Verschiebung oder der Spin-Gitterrelaxationsrate, zeigten jedoch deutlich, daß zur Beschreibung der elektronischen Struktur dieser Legierungen wesentlich leistungsfähigere Legierungstheorien verwendet werden müssen. Im folgenden werden die Ergebnisse von Ladungs-selbst-konsistenten KKR-CPA Rechnungen zu AgPd (Winter und Stocks 1983), sowie zu CuPd (Winter et al. 1985) in Verbindung mit den zu Beginn dieses Kapitels bzw. in Kapitel 2.1 angegebenen Formeln für die Spin-Gitterrelaxationsrate benutzt, um für Ag bzw. Cu (die Pd-Resonanz in Legierungen konnte bislang wegen den großen quadrupolaren Störungen nicht detektiert werden; vgl. die Diskussion in Kap. 4) die theoretische Spin-Gitterrelaxationsrate in diesen beiden Legierungssystemen zu ermitteln (Ebert et al. 1984b). In beiden Fällen ist dabei von besonderem Interesse inwieweit d-Zustände an der Fermikante zur Spin-Gitterrelaxationsrate dieser beiden Edelmetalle beitragen. Insbesondere sollte sich dabei zeigen, ob die partielle d-Zustandsdichte von Ag bzw. Cu auf der Edelmetall-armen Seite von

AgPd bzw. CuPd stark genug zunimmt, um über der Corepolarisationsmechanismus die für Ag bzw. Cu beobachtete negative Knight-Verschiebung zu bewirken.

7.1.2.1 Spin-Gitterrelaxationsrate von Ag in AgPd

Sowohl aus Photoemissionsmessungen als auch aus KKR-CPA Bandstrukturechnungen (Winter und Stocks 1983) ist ersichtlich, daß der d-Bandkomplex von Ag über den ganzen Konzentrationbereich des Systems AgPd hinweg deutlich unterhalb der Fermikante liegt. Trotz dieser Tatsache findet man für Ag in diesem Legierungssystem über den ganzen Konzentrationsbereich hinweg beträchtliche p- und auch d-Beiträge zur Zustandsdichte an der Fermikante, $n_p(E_F)$ bzw. $n_d(E_F)$, die von derselben Größenordnung wie der s-Anteil $n_s(E_F)$ sind. Wie aus Tab. 7.1 ersichtlich ist, nehmen $n_s(E_F)$ und $n_p(E_F)$ sehr stark ab, wenn, ausgehend von reinem Ag, der Pd-Gehalt in der Legierung zunimmt. Die d-Beiträge zur Zustandsdichte an der Fermikante hingegen bleiben nahezu konstant und steigen erst bei höherem Pd-Gehalt merklich an. Anders als bei den Zustandsdichten findet man für die Hyperfeinfelder nur eine vergleichsweise schwache Konzentrationsabhängigkeit. Alle Hyperfeinfelder von Ag nehmen mit zunehmendem Pd-Gehalt leicht zu. Wie ein Vergleich mit den Hyperfeinfeldern von Cu in CuPd nahelegt, wird dieses Verhalten in erster Linie von der Konzentrationsabhängigkeit der Gitterkonstanten bestimmt. Während die Gitterkonstante von AgPd mit zunehmendem Pd-Gehalt stetig abnimmt und die

Tab. 7.1 Berechnete und experimentelle Spin-Gitterrelaxationsrate (in $(\text{sK})^{-1}$) von ^{109}Ag in AgPd und die Größen die in die Berechnung von $(T_1T)^{-1}$ eingehen. Die Zustandsdichten werden in $(\text{Ry} \cdot \text{Spin} \cdot \text{Atom})^{-1}$ angegeben und die Hyperfeinfelder in (10^6 G) . Die theoretischen Raten $(T_1T)_{\text{nr}}^{-1}$ und $(T_1T)_{\text{rel}}^{-1}$ wurden durch Verwendung von B_F^{dir} bzw. $B_F^{\text{dir,rel}}$ erhalten. Die Angaben für reines Ag, abgesehen von $B_F^{\text{dir,rel}}$ und den davon abgeleiteten Raten, wurden von Asada et al. (1981) übernommen. Die experimentellen Daten stammen von Narath (1968)

	Ag	$\text{Ag}_{80}\text{Pd}_{20}$	$\text{Ag}_{50}\text{Pd}_{50}$	$\text{Ag}_{20}\text{Pd}_{80}$
$n_s(E_F)$	0,358	0,314	0,248	0,178
$n_p(E_F)$	0,919	0,825	0,474	0,309
$n_d(E_F)$	0,480	0,479	0,379	0,830
f	0,625	0,595	0,594	0,795
B_F^{dir}	8,390	8,428	8,570	8,812
$B_F^{\text{dir,rel}}$	11,480	11,57	11,75	12,03
$B_{\text{orb}}^{\text{p}}$	1,627	1,608	1,609	1,786
$B_{\text{orb}}^{\text{d}}$	1,364	1,357	1,371	1,377
$(T_1T)_{s,\text{nr}}^{-1}$	0,0538	0,0417	0,0269	0,0147
$(T_1T)_{s,\text{rel}}^{-1}$	0,1007	0,0787	0,0506	0,0273
$(T_1T)_{p,\text{orb}}^{-1}$	0,0031	0,0023	0,0008	0,0001
$(T_1T)_{p,\text{dip}}^{-1}$	0,0010	0,0008	0,0003	0,0001
$(T_1T)_{d,\text{orb}}^{-1}$	0,0010	0,0010	0,0006	0,0028
$(T_1T)_{d,\text{dip}}^{-1}$	0,0001	0,0001	0,0000	0,0002
$(T_1T)_{\text{nr}}^{-1}$	0,0590	0,0459	0,0286	0,0182
$(T_1T)_{\text{rel}}^{-1}$	0,1059	0,0852	0,0523	0,0308
$(T_1T)_{\text{exp}}^{-1}$	0,1040	0,1000	0,0437	0,4000
	$\pm 0,0060$	$\pm 0,0110$	$\pm 0,0042$	$\pm 0,0055$

Hyperfeinfelder von Ag gleichzeitig leicht zunehmen, steigt die Gitterkonstante von CuPd in stärkerem Maße an als sie für AgPd abnimmt und entsprechend nehmen die Hyperfeinfelder von Cu in CuPd merklicher ab, als sie für Ag in AgPd zunehmen. Dieses Verhalten läßt vermuten, daß die Änderung der Fermienergie und der Potentiale mit der Zusammensetzung einen geringeren Einfluß auf die Konzentrationsabhängigkeit der Hyperfeinfelder besitzen, als die Änderung der Gitterkonstanten mit der Konzentration.

Die verschiedenen Beiträge zur Spin-Gitterrelaxationsrate $(T_1T)^{-1}$, die sich aus den berechneten Zustandsdichten und den Hyperfeinfeldern ergeben, sind in Tab. 7.1 zusammengefaßt. Da die Hyperfeinfelder mit zunehmender Drehimpulsquantenzahl sehr rasch abnehmen, dominiert der s_z -Anteil über den ganzen Zusammensetzungsbereich hinweg

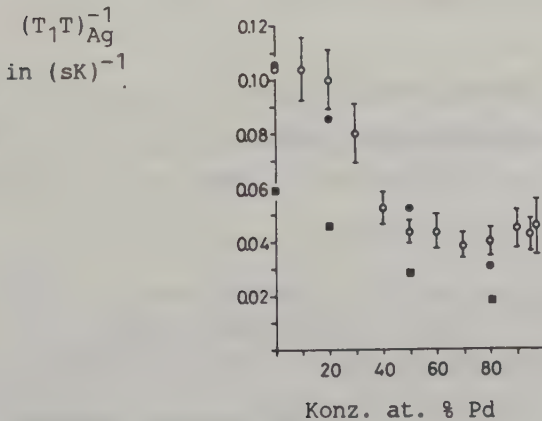


Abb. 7.1 Theoretische $((T_1T)^{-1}_{nr}$ ■ , $(T_1T)^{-1}_{rel}$ ●) und experimentelle (o) Spin-Gitterrelaxationsrate von ^{109}Ag in AgPd (vgl. Tab. 7.1)

alle übrigen Beiträge zu $(T_1 T)^{-1}$, obwohl $n_s(E_F)$ immer kleiner ist als $n_p(E_F)$ und $n_d(E_F)$. Wie man aus der Abb. 7.1 erkennt, gibt die so erhaltene Gesamtrate zwar die Konzentrationsabhängigkeit der experimentellen Ergebnisse durchaus vernünftig wieder, jedoch liegen die theoretischen Werte um bis zu 40 % unter den experimentellen. Wie sich zeigte, ist diese Diskrepanz zu einem sehr großen Teil auf den Einfluß relativistischer Effekte auf die Hyperfeinwechselwirkung zurückzuführen. Die einfachste Möglichkeit, um diesen Einflüssen Rechnung zu tragen, ist es die nichtrelativistischen Hyperfeinfelder durch ihre relativistischen Gegenstücke zu ersetzen. Im Rahmen einer relativistischen Beschreibung der Hyperfeinwechselwirkung wird die Kopplung der Kerne mit den Elektronen durch das Matrixelement

$$R_{\kappa\kappa'} = \int dr [g_{\kappa}(r,E) f_{\kappa'}(r,E) + g_{\kappa'}(r,E) f_{\kappa}(r,E)] \quad (7.10)$$

ausgedrückt (siehe Kap. 5.5 und 7.3). Wie von Breit (1930) und später von Tterlikkis et al. (1968) gezeigt wurde, läßt sich dieses Matrixelement wie folgt aufspalten:

$$\begin{aligned} & \int dr [g_{\kappa}(r,E) f_{\kappa'}(r,E) + g_{\kappa'}(r,E) f_{\kappa}(r,E)] \quad (7.11) \\ &= \int_0^{r_0} dr [g_{\kappa}(r,E) f_{\kappa'}(r,E) + g_{\kappa'}(r,E) f_{\kappa}(r,E)] \\ &+ \frac{\mu_B}{e} \int dr r^{-1} [g_{\kappa}(r,E) g_{\kappa'}(r,E) (\kappa + \kappa' + 2) \\ &\quad - f_{\kappa}(r,E) f_{\kappa'}(r,E) (\kappa + \kappa' - 2)] \\ &- \frac{\mu_B}{e} [g_{\kappa}(r,E) g_{\kappa'}(r,E) + f_{\kappa}(r,E) f_{\kappa'}(r,E)] |_{r_0} \end{aligned}$$

wobei r_0 sehr klein sein soll. Geht man nun zu einer nichtrelativistischen Beschreibung über, so geht $g_k(r, E)$ in die nichtrelativistische Wellenfunktion über und $f_k(r, E)$ verschwindet. Im Grenzfall $r_0 \rightarrow 0$ gehen die Matrixelemente für $l \neq 0$ in den Erwartungswert von r^{-3} über und für $l=0$ in den von $\delta(r)$. Der Übergang zur nichtrelativistischen Beschreibung ist jedoch nur dann gerechtfertigt, wenn das Gebiet starker Coulombwechselwirkung relativ klein ist und die kinetische Energie eines Elektrons verglichen mit seiner Ruhemasse ebenfalls klein ist. Dies ist aber nur für Kerne mit kleiner Ordnungszahl hinreichend erfüllt (Breit 1930). Da mit zunehmender Drehimpulsquantenzahl der mittlere Abstand eines Elektrons vom Kern zunimmt, läßt sich erwarten, daß die relativistischen Korrekturen am wichtigsten für das Kontakthyperfeinfeld der s-Elektronen ist (siehe Abschnitt 7.3). Aus diesem Grunde wurde in den Formeln für die einzelnen Beiträge zur Spin-Gitterrelaxationsrate nur das Kontakthyperfeinfeld B_F^{dir} durch sein relativistisches Gegenstück (Tterlikkis et al. 1968, 1969, Asada und Terakura 1983)

$$B_F^{\text{dir,rel}} = 8\pi/3 (1/4\pi) F(E_F) \quad (7.12)$$

mit

$$F(E) = - 4mc/\hbar \int dr [g_{-1}(r, E) f_{-1}(r, E)] \quad (7.13)$$

ersetzt. Wie aus Tab. 7.1 bzw. Abb. 7.1 zu erkennen ist, führt dies nun zu einer recht guten Übereinstimmung mit dem Experiment. Dies, zusammen mit den Ergebnissen für Cu in CuPd (siehe unten), zeigt deutlich, daß die Diskrepanz zwischen den theoretischen und experimentellen Daten in

der Tat hauptsächlich durch relativistische Effekte bedingt ist.

Die theoretischen Ergebnisse in Tab. 7.1 bestätigen im wesentlichen die von Narath (1968) gegebene Interpretation seiner experimentellen Ergebnisse, daß nämlich die Spin-Gitterrelaxationsrate $(T_1T)^{-1}$ von Ag in AgPd nahezu ausschließlich durch die s-Beiträge bestimmt wird. Im Gegensatz zu Narath's Annahme, daß $n_s(E_F)$ von Ag für einen Pd-Gehalt über 50 at. % konstant sei, zeigt sich jedoch, daß $n_s(E_F)$ von Ag über den ganzen Konzentrationsbereich hin stetig abnimmt. Daß $(T_1T)^{-1}$ auf der Pd-reichen Seite ein schwaches Minimum aufweist, ist daher vielmehr darauf zurückzuführen, daß durch das Anwachsen von $n_d(E_F)$ auch die d-Beiträge zu $(T_1T)^{-1}$ einen merklichen Anteil an der Gesamtrate besitzen (vgl. hierzu die Ergebnisse für Ag in AgPt; Kap. 7.3.2). Diese Zunahme von $n_d(E_F)$ ist allerdings viel zu klein, um über den Corepolarisationsmechanismus die negative Knight-Verschiebung von Ag in diesem Legierungssystem (Narath 1968) zu erklären. Dies zeigte sich bereits sehr deutlich bei dem Vergleich der experimentellen Spin-Gitterrelaxationsrate und der Knight-Verschiebung von Ag in den beiden Systemen AgPd und AgPt (siehe Kap. 4.3).

7.1.2.2 Spin-Gitterrelaxationsrate von Cu in CuPd

Wie reines Ag, so besitzt auch reines Cu, recht große p- und auch d-Beiträge zur Zustandsdichte an der Fermikante. Da jedoch der d-Bandkomplex von Cu näher an der Fermikante liegt als der von Ag (siehe Abb. 6.6 und 6.13), sind diese d-Ausläufer bei Cu stärker ausgeprägt als bei Ag. Wird nun Pd zu Cu hinzulegiert, so nehmen $n_s(E_F)$ und $n_p(E_F)$ stetig ab und erreichen im Grenzfall der unendlichen Verdünnung in Pd etwa 65 bzw. 45 % des Wertes von reinem Cu. Wie $n_d(E_F)$ von Ag in AgPd, so ist auch $n_d(E_F)$ von Cu in CuPd nahezu konstant und nimmt deutlich zu, wenn der Pd-Gehalt etwa 60 at. % übersteigt. Extrapolation zu unendlicher Verdünnung führt nun zu einem Wert, der etwa fünfmal so groß ist wie in reinem Cu. Dieser Wert ist allerdings immer noch wesentlich kleiner als für Pd selbst. Die Konzentrationsabhängigkeit des Symmetrieparameters f , der den relativen Beitrag der t_{2g} -Komponente zu $n_d(E_F)$ angibt (Gl. (2.8)), ist für AgPd und CuPd ebenfalls sehr ähnlich. In diesen beiden Systemen ist f auf der Edelmetall-reichen Seite etwa gleich 0,6, was einer nahezu kugelsymmetrischen Fermifläche entspricht, und steigt auf etwa 0,8 auf der Pd-reichen Seite an. Dieser Grenzwert stimmt recht gut mit dem Wert von reinem Pd (0,78) überein.

Tab. 7.2 Berechnete und experimentelle Spin-Gitterrelaxationsrate (in (sK)⁻¹) von ⁶³Cu in CuPd. Alle Angaben erfolgen wie in Tab. 7.1. Die experimentellen Werte für reines Cu und für Cu₃Pd₉₇ (*) stammen von Anderson und Redfield (1959) bzw. von Narath und Weaver (1971b)

	Cu	Cu ₇₅ Pd ₂₅	Cu ₅₀ Pd ₅₀	Cu ₂₅ Pd ₅₀	Cu ₁₀ Pd ₉₀
n _s (E _F)	0,271	0,259	0,207	0,189	0,184
n _p (E _F)	0,744	0,527	0,372	0,329	0,311
n _d (E _F)	0,980	1,058	1,393	3,408	3,584
f	0,620	0,622	0,683	0,783	0,756
B _F ^{dir}	5,850	5,361	5,065	4,706	4,706
B _F ^{dir,rel}	6,560	6,150	5,860	5,570	5,357
B _{orb} ^p	1,020	0,889	0,814	0,757	0,747
B _{orb} ^d	1,183	1,152	1,137	1,124	1,109
(T ₁ T) _{s,nr} ⁻¹	0,4866	0,3732	0,2129	0,1625	0,1451
(T ₁ T) _{s,rel} ⁻¹	0,6119	0,4912	0,2849	0,2146	0,1949
(T ₁ T) _{p,orb} ⁻¹	0,0248	0,0095	0,0040	0,0027	0,0023
(T ₁ T) _{p,dip} ⁻¹	0,0074	0,0029	0,0012	0,0008	0,0007
(T ₁ T) _{d,orb} ⁻¹	0,1040	0,1149	0,1905	1,0306	1,1928
(T ₁ T) _{d,dip} ⁻¹	0,0074	0,0082	0,0140	0,0844	0,0900
(T ₁ T) _{nr} ⁻¹	0,6302	0,5087	0,4226	1,2810	1,4309
(T ₁ T) _{rel} ⁻¹	0,7555	0,6267	0,5388	1,3331	1,4807
(T ₁ T) _{exp} ⁻¹	0,787				1,0 (*)
	±0,0060				±0,0055

Die Ergebnisse für die verschiedenen Beiträge zur Spin-Gitterrelaxationsrate, die sich aus den in Tab. 7.2 angegebenen Werten für die Zustandsdichten an der Fermikante und den Hyperfeinfeldern ergeben, sind in Abb. 7.2 dargestellt (siehe auch Tab. 7.2).

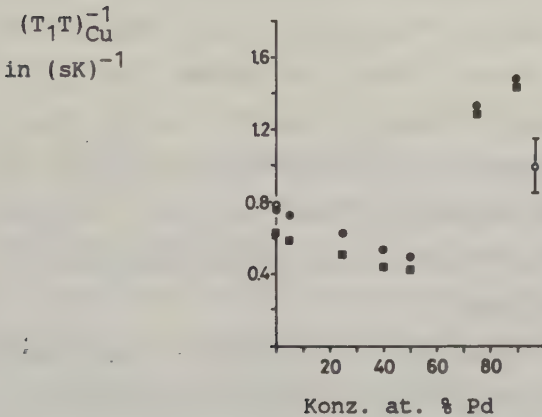


Abb. 7.2 Theoretische $((T_1 T)_{\text{nr}}^{-1}$ ■ , $(T_1 T)_{\text{rel}}^{-1}$ •) und experimentelle (o) Spin-Gitterrelaxationsrate von ^{63}Cu in CuPd (vgl. Tab. 7.2)

Wie bei reinem Ag, so liefert auch für reines Cu der Kontaktterm den weitaus größten Beitrag zur gesamten Spin-Gitterrelaxationsrate. Wegen des hohen Wertes von $n_d(E_F)$ ist sein relativer Anteil bei reinem Cu jedoch kleiner als bei reinem Ag. Wie in Tab. 7.2 bzw. Fig. 7.2 zu sehen ist, ist, genauso wie bei Ag, eine Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Raten nur zu erreichen, wenn das relativistische Kontakthyperfeinfeld verwendet wird. Wegen der kleineren Ordnungszahl von Cu

($Z=29$) ist diese Korrektur für Cu allerdings deutlich geringer als für Ag ($Z=47$).

Da das p-Hyperfeinfeld relativ klein ist, wird die anfängliche Konzentrationsabhängigkeit von $(T_1T)^{-1}$ von Cu hauptsächlich durch die starke Abnahme von $n_s(E_F)$ mit zunehmendem Pd-Gehalt bedingt. Die daraus resultierende Abnahme von $(T_1T)^{-1}$ setzt sich bis etwa 60 at. % Pd fort. Ab dieser Konzentration wird die weitere Abnahme des s-Beitrages zu $(T_1T)^{-1}$ durch die Zunahme von $n_d(E_F)$ kompensiert und $(T_1T)^{-1}$ steigt wieder an. Der auf unendliche Verdünnung extrapolierte Wert ist etwa doppelt so groß wie der für reines Cu, aber nur etwa 1/65 des Wertes, der sich aus einem reinem Starrbandverhalten der Legierung ergeben würde.

Unglücklicherweise ist ein Vergleich der berechneten mit den experimentellen Spin-Gitterrelaxationsraten von Cu in CuPd nicht so aussagekräftig wie im Falle von AgPd. Zwar liegen einige Messresultate von $(T_1T)^{-1}$ von Cu in CuPd vor (siehe Ebert et al. 1984b), jedoch ist deren Zuverlässigkeit durch den Einfluß der Quadrupolwechselwirkung beeinträchtigt. Das Auftreten der Quadrupolwechselwirkung führt bei einer T_1 -Messung dazu, daß die beobachtete Zeitabhängigkeit der Kernmagnetisierung nicht mehr durch eine, sondern z.B. für $I=3/2$ (wie bei ^{63}Cu und ^{65}Cu) durch die Überlagerung zweier Exponentialkurven beschrieben wird. Die Auswertung der experimentellen Daten wird dadurch erschwert und die Ergebnisse in der Regel weniger zuverlässig. In Abb. 7.2 wurde daher nur der Wert für Cu in $\text{Cu}_3\text{Pd}_{97}$ (Narath und Weaver 1971b) aufgenommen, der am gesichertsten erschien (Ebert et al.

1984b). Vergleicht man diesen Wert mit den berechneten, so ergibt sich für sehr hohe Pd-Konzentrationen eine Diskrepanz von fast 40 %. Da die Hyperfeinfelder und Zustandsdichten quadratisch in die Formeln für die einzelnen Beiträge zu $(T_1T)^{-1}$ eingehen, bedeutet dies allerdings nicht daß diese Größen Fehler in der selben Größenordnung aufweisen. Wegen der guten Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Spin-Gitterrelaxationsraten für reines Cu und dem stetigen Verlauf von $n_s(E_F)$ und $n_p(E_F)$, sowie der entsprechenden Hyperfeinfelder, kann man annehmen, daß der berechnete Wert von $n_d(E_F)$ von Cu auf der Pd-reichen Seite des Systems etwas zu hoch liegt. Ein um etwa 20 % kleinerer Wert würde zu einer recht guten Übereinstimmung mit dem Experiment führen. Da die d-Zustandsdichte von Cu bei hohen Pd-Konzentrationen in der Nähe der Fermikante relativ steil abfällt würde eine kleine Verschiebung des d-Bandkomplexes von Cu von der Fermikante weg bereits eine entsprechende Abnahme bewirken. Trotz der verbleibenden Unterschiede zwischen den theoretischen und den experimentellen Spin-Gitterrelaxationsraten läßt sich dennoch eindeutig sagen, daß die partielle d-Zustandsdichte von Cu weit unterhalb der von reinem Pd bleibt. Aus diesem Grunde läßt sich auch mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß die negative Knight-Verschiebung von Cu in CuPd (Kobayashi et al. 1963) nicht durch den Corepolarisationsmechanismus hervorgerufen wird, sondern ebenfalls wie in den Systemen AgPd und AgPt von einem interatomaren Effekt herrührt.

7.1.2.3 Spin-Gitterrelaxationsrate von Cu und Rh in CuRh

Im Gegensatz zu den beiden oben diskutierten Legierungssystemen AgPd und CuPd sind beide Komponenten des Systems CuRh der NMR zugänglich (Abart 1982). Allerdings wird die Aussagekraft der experimentellen Daten bei Cu durch die störende Quadrupolwechselwirkung und bei Rh durch das schlechte Signal zu Rausch-Verhältnis auf der Rh-armen Seite des Systems eingeschränkt.

Abb. 7.3 zeigt die berechnete Spin-Gitterrelaxationsrate von Cu in CuRh, die offensichtlich eine ganz ähnliche Konzentrationsabhängigkeit wie in CuPd aufweist. Hier erfolgt nun allerdings der Anstieg der Gesamtrate bei abnehmendem Cu-Gehalt wesentlich früher als im Falle von CuPd.

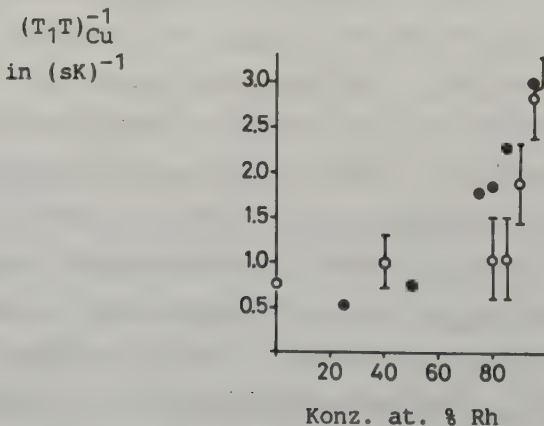


Abb. 7.3 Theoretische $((T_1T)^{-1}_{rel})$ (●) und experimentelle (○) Spin-Gitterrelaxationsrate von ^{63}Cu in CuRh (vgl. Tab. 7.3)

Tab. 7.3 Berechnete und experimentelle Spin-Gitterrelaxationsrate (in $(sK)^{-1}$) von ^{63}Cu in CuRh. Alle Angaben erfolgen wie in Tab. 7.1.

	$\text{Cu}_{75}\text{Rh}_{25}$	$\text{Cu}_{50}\text{Rh}_{50}$	$\text{Cu}_{25}\text{Rh}_{75}$	$\text{Cu}_{15}\text{Rh}_{80}$	$\text{Cu}_{05}\text{Rh}_{95}$
$n_s(E_F)$	0,226	0,181	0,154	0,140	0,129
$n_p(E_F)$	0,567	0,476	0,410	0,369	0,314
$n_d(E_F)$	0,956	2,353	4,116	4,688	5,409
f	0,654	0,743	0,758	0,763	0,752
B_F^{dir}	5,597	5,285	5,096	5,050	4,999
$B_F^{\text{dir,rel}}$	6,222	5,880	5,656	5,607	5,552
B_{orb}^p	0,903	0,836	0,791	0,779	0,768
B_{orb}^d	1,160	1,150	1,144	1,143	1,143
$(T_1T)_{s,\text{nr}}^{-1}$	0,3111	0,1775	0,1186	0,0972	0,0809
$(T_1T)_{s,\text{rel}}^{-1}$	0,3844	0,2197	0,1461	0,1198	0,0997
$(T_1T)_{p,\text{orb}}^{-1}$	0,0113	0,0068	0,0045	0,0036	0,0025
$(T_1T)_{p,\text{dip}}^{-1}$	0,0034	0,0020	0,0014	0,0011	0,0008
$(T_1T)_{d,\text{orb}}^{-1}$	0,0944	0,5352	1,5967	2,0588	2,7687
$(T_1T)_{d,\text{dip}}^{-1}$	0,0045	0,0308	0,0956	0,1249	0,1633
$(T_1T)_{\text{nr}}^{-1}$	0,4246	0,7529	1,8169	2,2856	3,0161
$(T_1T)_{\text{rel}}^{-1}$	0,4979	0,7946	1,8444	2,3082	3,0350

Der Grenzwert von $(T_1T)^{-1}$ für Cu verdünnt in Rh liegt wie bei CuPd über dem Wert von reinem Cu und übersteigt sogar den Grenzwert von CuPd um ein mehrfaches. Wie Tab. 7.3 zu entnehmen ist, ist dieses Verhalten auf ein stetiges Anwachsen der d-Zustandsdichte, $n_d(E_F)$, von Cu an der Fermikante mit abnehmendem Cu-Gehalt zurückzuführen. Die entsprechenden d-Beiträge zu $(T_1T)^{-1}$ führen daher trotz des Absinkens des s-Beitrages zu dem Anstieg der Gesamtrate auf der Rh-reichen Seite von CuRh. Die gefundene Konzentrationsabhängigkeit der berechneten Spin-Gitterrelaxationsrate wird, wie aus Abb. 7.3 zu ersehen ist, durch das Experiment im wesentlichen bestätigt. Insbesondere nimmt die experimentelle Rate auf der Cu-armen Seite des Systems, in guter Übereinstimmung mit der Theorie, stark zu.

Für Rh findet man über einen weiten Konzentrationsbereich hinweg keine nennenswerte Änderung der Spin-Gitterrelaxationsrate wenn Cu hinzulegiert wird. Erst bei $\text{Cu}_{75}\text{Rh}_{25}$ weicht das Ergebnis deutlich von dem Wert für reines Rh, bei dem im Gegensatz zu reinem Cu oder Ag die d-Beiträge zu $(T_1T)^{-1}$ dominieren, ab. Wie aus Tab. 7.4 hervorgeht, ist dieses Verhalten darauf zurückzuführen, daß, anders als bei CuPd, die Rh-d-Zustandsdichte an der Fermikante zunächst etwas zunimmt wenn, von reinem Rh ausgehend, der Cu-Gehalt zunimmt. Auf der Cu-reichen Seite des Systems ($\text{Cu}_{75}\text{Rh}_{25}$) ist $n_d(E_F)$ von Rh zwar kleiner geworden, liegt aber noch immer bei rund 70 % des Wertes von reinem Rh.

Tab. 7.4 Berechnete und experimentelle Spin-Gitterrelaxationsrate (in $(\text{sK})^{-1}$) von ^{103}Rh in CuRh . Alle Angaben erfolgen wie in Tab. 7.1.

	$\text{Cu}_{75}\text{Rh}_{25}$	$\text{Cu}_{50}\text{Rh}_{50}$	$\text{Cu}_{25}\text{Rh}_{75}$	$\text{Cu}_{15}\text{Rh}_{80}$	$\text{Cu}_{05}\text{Rh}_{95}$
$n_s(E_F)$	0,172	0,145	0,125	0,114	0,103
$n_p(E_F)$	0,399	0,379	0,346	0,314	0,268
$n_d(E_F)$	5,016	9,126	9,378	9,226	9,284
f	0,632	0,647	0,614	0,620	0,641
B_F^{dir}	10,750	10,214	9,928	9,833	9,757
$B_F^{\text{dir,rel}}$	13,143	12,545	12,187	12,092	12,018
B_{orb}^p	2,680	2,500	2,374	2,336	2,303
B_{orb}^d	0,961	0,957	0,969	0,975	0,985
$(T_1T)_{s,\text{nr}}^{-1}$	0,0093	0,0060	0,0042	0,0034	0,0028
$(T_1T)_{s,\text{rel}}^{-1}$	0,0140	0,0091	0,0063	0,0051	0,0042
$(T_1T)_{p,\text{orb}}^{-1}$	0,0007	0,0005	0,0004	0,0003	0,0002
$(T_1T)_{p,\text{dip}}^{-1}$	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001
$(T_1T)_{d,\text{orb}}^{-1}$	0,0253	0,0828	0,0901	0,0883	0,0910
$(T_1T)_{d,\text{dip}}^{-1}$	0,0011	0,0039	0,0040	0,0039	0,0042
$(T_1T)_{\text{nr}}^{-1}$	0,0367	0,0934	0,0988	0,0960	0,0910
$(T_1T)_{\text{rel}}^{-1}$	0,0413	0,0964	0,1009	0,0978	0,0997

Gleichzeitig wächst die s-Zustandsdichte von Rh an der Fermikante an und kompensiert somit zu einem großen Teil die Abnahme der d-Beiträge zur Gesamtrate.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Zustandsdichten an der Fermikante bietet ebenfalls eine mögliche Erklärung für die Änderung der Rh-Knight-Verschiebung mit der Zusammensetzung. Die geringe Änderungen der Zustandsdichten bis etwa 50 at. % Cu bewirkt, daß die Rh-Verschiebung nahezu konstant bleibt. Nimmt der Cu-Gehalt weiter zu, so scheint $n_d(E_F)$ weiter abzusinken, während $n_s(E_F)$ weiter ansteigt. Als Folge davon nimmt der negative Corepolarisations-Beitrag ab und gleichzeitig der direkte Beitrag zu. Insgesamt führt dies zu einer Zunahme der Knight-Verschiebung ab etwa 50 at. % Cu. Dies steht zwar in völligem Einklang mit dem Experiment (Abart 1982), jedoch sollte für einen detaillierten Vergleich mit dem Experiment versucht werden, alle Beiträge zur Knight-Verschiebung tatsächlich zu berechnen (siehe Kap. 7.2.1 und 7.5.1).

Wie aus Abb. 7.4 zu ersehen ist, stehen die theoretischen Spin-Gitterrelaxationsraten in recht guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Lediglich auf der Cu-reichen Seite besteht eine gewisse Unsicherheit bei den experimentellen Daten, so daß hier ein Vergleich wenig aussagekräftig ist.

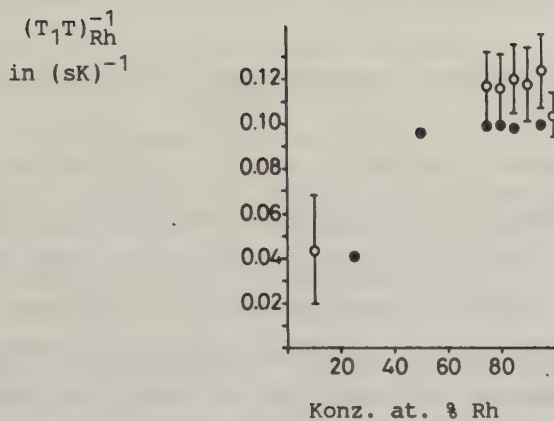


Abb. 7.4 Theoretische $((T_1 T)^{-1}_{rel}$ •) und experimentelle (o) Spin-Gitterrelaxationsrate von ^{103}Rh in CuRh (vgl. Tab. 7.4)

7.2.1 Knight-Verschiebung

7.2.1.1 Fermi-Kontaktbeitrag zur Knight-Verschiebung K_F

Bei kubischen Systemen, auf die die folgende Betrachtungen über die Knight-Verschiebung beschränkt bleiben sollen, kommt die Kopplung des Kernes mit dem durch ein äußeres Magnetfeld induzierten Strom, der von den Elektronenspins herrührt, nur über die Fermikontaktwechselwirkung zustande. Der entsprechende Anteil des gesamten Hyperfeinhamiltonoperators läßt sich wie folgt ausdrücken

$$H_F = 8\pi/3 \vec{\mu}_N \cdot \vec{m}(\vec{r})|_{\vec{r}=0} \quad (7.14)$$

(siehe Gl. (2.1); eine Ableitung von Gl. (7.14) ausgehend vom nichtrelativistischen Operator für den Elektronenstrom, findet sich bei Smith (1970a, 1970b)). Aus diesem Ausdruck für H_F ist ersichtlich, daß der entsprechende Beitrag zu Knight-Verschiebung K_F als ein Maß für die, durch ein äußeres Magnetfeld $\vec{B}$ induzierte, Spinmagnetisierung $m_z(0)$ am Kernort $\vec{r}=0$ betrachtet werden kann.

$$K_F = 8\pi/3 m_z(0)/|\vec{B}| \quad (7.15)$$

Wegen der Anisotropie des Austausch-Korrelations-Potentials $V_{xc, m_s}(\vec{r})$, das auch für paramagnetische Materialien in Gegenwart eines äußeren Magnetfeldes für die beiden Spinorientierungen m_s verschieden ist, tragen alle Elektronen des Leitungsbandes und auch der Rump fzustände zu

$m_z(0)$ bei. Ein möglicher Weg, um $m_z(0)$ exakt zu ermitteln, ist es eine Spin-polarisierte Bandstrukturechnung durchzuführen, bei der ein äußeres Magnetfeld durch eine konstante Zeemanaufspaltung der Potentiale für Spin auf und Spin ab simuliert wird. Eine alternative Vorgehensweise dazu bietet die Verwendung der Methode der Greenschen Funktion um $m_z(0)$ auszudrücken

$$m_z(\vec{r}) = - \mu_B / \pi \text{ Spur } \underline{\underline{g}}_z \text{ Im } \int dE f(E) \underline{\underline{G}}^B(\vec{r}, \vec{r}, E) \quad (7.16)$$

Hierbei beschreibt die Greensche Funktion $\underline{\underline{G}}^B(\vec{r}, \vec{r}, E)$ das elektronische System in Gegenwart eines äußeren Magnetfeldes $\vec{B}$ und ist, ebenso wie die Paulimatrix $\underline{\underline{g}}_z$ eine 2×2 Matrix in den Spinindizes. Wie in Gl. (7.14), ist auch hier die Spurbildung bezüglich des Spinindex aufzufassen. Im allgemeinen drückt man $\underline{\underline{G}}^B(\vec{r}, \vec{r}, E)$ in einer Bornschen Reihe durch $\underline{\underline{G}}(\vec{r}, \vec{r}, E)$, der Greenschen Funktion für den Fall $\vec{B}=0$ aus. Dabei ist es völlig ausreichend, die Reihe nach Termen, die linear in $|\vec{B}|$ und $m_z(\vec{r})$ sind, abubrechen; d.h. sich auf die lineare Antwort des Systems auf die äußere Störung zu beschränken. Da die von Null verschiedenen Komponenten von $\underline{\underline{G}}(\vec{r}, \vec{r}, E)$ nicht vom Spinindex abhängen, führt die Spurbildung in Gl. (7.16) auf

$$m_z(\vec{r}) = - \mu_B / \pi \text{ Im } \int d^3r \int dE f(E) \quad (7.17)$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) \left[\frac{dv_{xc}(\vec{r}')}{dm_z(\vec{r}')|_{m_z(\vec{r}')=0}} m_z(\vec{r}') - 2\mu_B |\vec{B}| \right] G(\vec{r}', \vec{r}, E)$$

Diese Integralgleichung für $m_z(\vec{r})$ kann mit Hilfe der

verallgemeinerten Pauli-Spinsuszeptibilität $\chi_S^P(\vec{r}, \vec{r}')$

$$\chi_S^P(\vec{r}, \vec{r}') = -2/\pi \operatorname{Im} \int dE f(E) G(\vec{r}, \vec{r}', E) G(\vec{r}', \vec{r}, E) \quad (7.18)$$

wie folgt ausgedrückt werden

$$m_z(\vec{r}) = \int d^3r' \chi_S^P(\vec{r}, \vec{r}') B(\vec{r}') \quad (7.19)$$

$$+ \int d^3r' \chi_S^P(\vec{r}, \vec{r}') K_{XC}^S(\vec{r}') m_z(\vec{r}')$$

wobei die Größe $K_{XC}^S(\vec{r})$ durch

$$K_{XC}^S(\vec{r}) = \frac{dV_{XC}(\vec{r})}{dm_z(\vec{r})|_{m_z(\vec{r})=0}} \quad (7.20)$$

definiert ist.

Durch Einführen der verallgemeinerten Spinsuszeptibilität (zz-Komponente des Spin-Spin-Korrelationstensors) $\chi_S(\vec{r}, \vec{r}')$ die durch

$$m_z(\vec{r}) = \int d^3r' \chi_S(\vec{r}, \vec{r}') B(\vec{r}') \quad (7.21)$$

definiert ist, wurde von Stenzel und Winter (1985) eine zu Gl. (7.19) äquivalente Integralgleichung für $\chi_S(\vec{r}, \vec{r}')$ abgeleitet, die sich auf numerische Weise lösen läßt

$$\begin{aligned} \chi_S(\vec{r}, \vec{r}') &= \chi_S^P(\vec{r}, \vec{r}') \\ &+ \int d^3r \chi_S^P(\vec{r}, \vec{r}) K_{XC}^S(\vec{r}) \chi_S(\vec{r}, \vec{r}') \end{aligned} \quad (7.22)$$

Der Fermikontaktbeitrag zur Knight-Verschiebung läßt sich nun durch die verallgemeinerte Spinsuszeptibilität in

einfacher Weise ausdrücken

$$K_F = 8\pi/3 \int d^3r \chi_S(0, \vec{r}) \quad (7.23)$$

Da $\chi_S(\vec{r}, \vec{r}')$, im Gegensatz zu $\chi_S^P(\vec{r}, \vec{r}')$, Austausch-Korrelationseffekte einschließt, wird ihnen auch in Gl. (7.23) für die Spinbeiträge zur Knight-Verschiebung Rechnung getragen. Erstreckt man die Energieintegration in Gl. (7.18) über alle besetzten Zustände, so werden natürlich auch die Polarisationsbeiträge der Rumpfungszustände in dieser Formulierung für K_F berücksichtigt.

Eine Möglichkeit, die recht aufwendige Lösung der Integralgleichung (7.22) für $\chi_S(\vec{r}, \vec{r}')$ zu umgehen, besteht darin, $m_Z(\vec{r})$ auf der rechten Seite von Gl. (7.21) durch $\chi_S \gamma(\vec{r}, E_F) |\vec{B}|$ zu ersetzen, wobei χ_S die globale verstärkte Spinsuszeptibilität ist. Diese Näherung wird üblicher Weise als Variationsansatz bei der Berechnung des Stoner Verstärkungsfaktors S verwendet (Vosko und Perdew 1975) und scheint der wahren Ortsabhängigkeit von $m_Z(\vec{r})$ recht nahe zu kommen (z.B. Mg: Nusair et al. 1981). Mit dieser Näherung gelangt man schließlich zu der etwas vereinfachten Formel für K_F

$$K_F = 8\pi/3 \mu_B/\pi \text{Im} \int dE f(E) \int d^3r' \quad (7.24)$$

$$G(0, \vec{r}', E) [K_{XC}^S(\vec{r}') \gamma(\vec{r}, E_F) \chi_S + 2\mu_B] G(\vec{r}', 0, E)$$

7.2.1.2 Orbitaler Beitrag zur Knight-Verschiebung K_{orb}

Der orbitale Beitrag zur Knight-Verschiebung rührt von der Kopplung des Kernmomentes $\vec{\mu}_n$ mit dem orbitalen Strom der Elektronen $\vec{j}_{\text{el}}(\vec{r})$, der durch ein äußeres Magnetfeld $\vec{B}$ induziert wird, her. Der Beitrag dieser Hyperfeinwechselwirkung zur freien Energie des Gesamtsystems ist

$$E_{\text{hf,orb}} = -1/c \int d^3r \vec{A}_n(\vec{r}) \cdot \vec{j}_{\text{el}}(\vec{r}) \quad (7.25)$$

wobei $\vec{A}_n(\vec{r}) = \vec{\mu}_n \times \vec{r}/r^3$ das Vektorpotential ist, das durch das magnetische Dipolmoment des Kernes $\vec{\mu}_n$ hervorgerufen wird. Der entsprechende Beitrag zur Knight-Verschiebung K_{orb} ist durch

$$K_{\text{orb}} = \frac{E_{\text{hf,orb}}}{\hbar \gamma_n |\vec{B}|} \quad (7.26)$$

gegeben. Beschreibt man das äußere Magnetfeld $\vec{B}$ durch sein entsprechendes Vektorpotential $\vec{A}$ (mit $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ und der Eichung $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$), so läßt sich der induzierte elektronische Strom durch

$$\vec{j}_{\text{el}}(\vec{r}) = \int d^3r' \underline{D}(\vec{r}, \vec{r}') \vec{A}(\vec{r}') \quad (7.27)$$

ausdrücken. Wie bei der Behandlung des Spinbeitrages zur Knight-Verschiebung soll auch hier nur die lineare Antwort des Systems auf die äußere Störung betrachtet werden, d.h. die Korrelationsfunktion $\underline{D}(\vec{r}, \vec{r}')$, die im allgemeinen eine tensorielle Größe ist, soll nicht von

$\vec{A}(\vec{r})$ abhängen. Durch eine störungstheoretische Behandlung des Problems konnten Benkowitsch und Winter (1983) $\underline{D}(\vec{r}, \vec{r}')$ durch die Greensche Funktion $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ ausdrücken und, davon ausgehend, die orbitale Suszeptibilität für das freie Elektronengas, Al, Nb, V und Mo und in jüngster Zeit auch von Cr (Benkowitsch und Winter 1985) in guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnen. Der von diesen beiden Autoren angegebene Ausdruck für $\underline{D}(\vec{r}, \vec{r}')$ lautet

$$\underline{D}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{2e^2}{mc} n(\vec{r}) \underline{1} \delta(\vec{r}, \vec{r}') - \frac{2e^2}{m^2 c \pi} \int dE f(E) \text{Im} [\vec{\nabla}_{\vec{r}} G(\vec{r}, \vec{r}', E) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}'} G(\vec{r}', \vec{r}, E)] \quad (7.28)$$

wobei die Fermifunktion $f(E)$ die Integration auf die besetzten elektronischen Zustände beschränkt. Setzt man diesen Ausdruck für $\underline{D}(\vec{r}, \vec{r}')$ in Gl. (7.28) für den induzierten elektronischen Strom $\vec{j}_{el}(\vec{r})$ ein und macht man sich die Beziehung $\vec{\mu}_n = \gamma_n \vec{M}$ zu Nutze, so gelangt man im Falle kubischer Symmetrie und der Konvention $\vec{B} = |\vec{B}| \vec{e}_z$ schließlich zu

$$K_{orb} = - \frac{2e^2}{3mc^3} \int d^3r r^{-3} r^2 n(\vec{r}) + \frac{e^2}{m^2 c^2 \pi} \int dE f(E) \int d^3r' \int d^3r r^{-3} \text{Im} [L_z G(\vec{r}, \vec{r}', E) L_z G(\vec{r}', \vec{r}, E)] \quad (7.29)$$

wobei L_z die z-Komponente des Drehimpulsoperators ist. Wegen des Terms r^{-3} läßt sich das Integral über d^3r auf

die zentrale Wigner-Seitzzelle, mit dem Index 0, beschränken. Setzt man den Ausdruck für $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ von Gl. (5.112), so kann man das zweite Integral in Gl. (7.29) in eine Summe von Integralen über benachbarte Wigner-Seitzzellen, mit dem Index 1, zerlegen

$$K_{\text{orb}} = - \frac{2e^2}{3mc^3} \int d^3r_0 r_0^{-3} r_0^2 n(\vec{r}_0) \quad (7.30)$$

$$+ \frac{e^2}{m^2 c^2} \int dE f(E) \sum_i \int d^3r_i \int d^3r_0 r_0^{-3} \cdot$$

$$\text{Im} [L_z G(\vec{r}_0, \vec{r}_i, E) L_z G(\vec{r}_i, \vec{r}_0, E)]$$

Die resultierenden Terme auf der rechten Seite von Gl. (7.30), sind völlig analog zum diamagnetischen und Van-Vleck-Beitrag der orbitalen Suszeptibilität, χ_{dia} und χ_{VV} (Benkowitsch und Winter 1983). Aus diesem Grunde liegt es nahe, diese beiden Terme mit K_{dia} und K_{orb} zu bezeichnen. Genauso wie χ_{dia} enthält K_{dia} Beiträge von den Leitungselektronen und nicht nur von den Rumpfelektronen. Während das Vorzeichen von K_{dia} wegen des positiv definiten Integranden eindeutig negativ ist, läßt sich über das Vorzeichen von K_{VV} zunächst noch nichts aussagen. Ein ganz interessantes Ergebnis der obigen Ableitung für die orbitale Knight-Verschiebung ist, daß es, zumindest für kubische Symmetrie, keinen Term in Gl. (7.30) gibt, der das Gegenstück zum Landauterm der orbitalen Suszeptibilität darstellt. Dies bedeutet, daß der entsprechende Beitrag zum orbitalen elektronischen Strom, der durch ein äußeres Magnetfeld induziert wird, nur durch Entmagnetisierungseffekte die Knight-Verschiebung beeinflusst.

7.2.2 Anwendung auf V, Cr, Nb und Mo

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse besprochen, die sich bei einer Anwendung der im letzten Abschnitt abgeleiteten Formulierungen für der verschiedenen Beiträge zur Knight-Verschiebung auf die Übergangsmetalle V, Cr, Nb und Mo ergaben. Diese Metalle erschienen für eine erste Anwendung besonders interessant, da von der Analogie der Formeln für die verschiedenen Anteile der Knight-Verschiebung und denen der magnetischen Suszeptibilität zu erwarten war, daß die orbitalen Beiträge zur Knight-Verschiebung ziemlich hoch und dominierend sein sollten. Die Ergebnisse der Rechnungen, die in der Tab. 7.5 zusammengefaßt sind, bestätigen diese Vermutung in der Tat. Wie man sieht, ist der VanVleck-Beitrag für alle hier untersuchten Metalle bei weitem der größte und bestimmt daher die Größenordnung und das Vorzeichen der theoretisch berechneten Knight-Verschiebung. Das Verhältnis zwischen diesem orbitalem Beitrag und dem Spinbeitrag K_F ist, verglichen mit den entsprechenden Anteilen der magnetischen Suszeptibilität (Benkowitsch und Winter 1983), noch größer geworden, da K_F sich aus einem positiven und negativen Beitrag zusammensetzt. Insgesamt ist die Situation für diese vier Übergangsmetalle damit sehr verschieden von den Verhältnissen bei den späten Übergangsmetallen Pd und Pt, wo man große negative Knight-Verschiebungen findet, die den dominierenden Corepolarisationsbeiträgen K_F^{CP} zugeschrieben werden.

Tab. 7.5 Die verschiedenen Beiträge zur theoretischen Knight-Verschiebung und die experimentellen Werte für V, Cr Nb und Mo (alle Werte sind in % angegeben).

	V	Cr	Nb	Mo
K_F^{cb}	0,250	0,029	0,288	0,068
K_F^{cp}	-0,239	-0,050	-0,198	-0,076
K_{dia}	-0,175	-0,182	-0,392	-0,414
K_{VV}	0,812	0,954	1,042	1,112
$K_{theo.}$	0,648	0,751	0,940	0,690
$K_{exp.}$	0,570	0,69	0,89	0,59 (*)
	$\pm 0,005$	$\pm 0,07$	$\pm 0,03$	$\pm 0,01$

(*) Carter et al. (1977)

7.2.2.1 Fermi-Kontaktbeitrag zur Knight-Verschiebung K_F

Bei Anwendung von Gl. (7.23) für den Fermikontaktbeitrag zur Knight-Verschiebung ist es am zweckmäßigsten, den Beitrag der Rumpfzustände getrennt zu behandeln, indem die Energieintegration in Gl. (7.18) auf den besetzten Teil des Leitungsbandes beschränkt wird. Im Falle von V zeigte es sich, daß der Beitrag des Leitungsbandes (K_F^{cb}), der sich aus der verallgemeinerten Spin-Suszeptibilität $\chi_S(\vec{r}, \vec{r}')$ mittels Gl. (7.23) ergibt (0,250 %), recht gut durch die direkte Knight-Verschiebung (0,254 %) genähert wird. Offensichtlich sind also die Anteile von K_F^{cb} , die von der Störung der Wellenfunktionen

der Leitungselektronen herkommen, bei V sehr klein. K_F^{cb} wurde daher bei den anderen untersuchten Übergangsmetallen (Cr, Nb und Mo) ebenfalls durch K_F^{dir} ersetzt, wodurch die sehr aufwendige Lösung der Integralgleichung (7.22) umgangen werden konnte. Die Ergebnisse für K_F^{cb} , die auf diesem Wege erhalten wurden, sind in Tab. 7.5 zu finden und stehen in recht guter Übereinstimmung mit den Angaben von Moruzzi et al. (1978) (genaugenommen wurde von diesen Autoren die Ableitung der Elektronendichte am Kernort nach der Energie $d\rho(\vec{r}, E)/dE|_{\vec{r}=0, E=E_F}$ für die Fermienergie angegeben - diese Größe ist jedoch proportional zur nicht verstärkten direkten Knight-Verschiebung K_F^{dir}/S).

Der zweite Beitrag zu K_F (K_F^{CP}), der von der Polarisation der Rump fzustände herrührt, wurde bestimmt indem die Rumpfwellenfunktionen für ein spinabhängiges Potential berechnet wurden (das dabei verwendete Programm wurde durch eine Erweiterung des Programms von Herman und Skillman (1963) für freie Atome und Ionen erhalten). Das zu Grunde gelegte Potential wurde entsprechend Gl. (5.33) konstruiert, wobei für die Spinmagnetisierung $\int d^3r \chi_S(\vec{r}, \vec{r}') B$ bzw. $\chi_S \gamma(\vec{r}, E_F) B$ eingesetzt wurde. Der Beitrag K_F^{CP} wurde schließlich aus Gl. (7.15) bestimmt (Ebert et al. 1986b). Bei allen vier untersuchten Metallen ergab sich ein negatives Vorzeichen für K_F^{CP} und jeweils die selbe Größenordnung wie für K_F^{cb} (siehe Tab. 7.5). Wird K_F^{CP} durch die Spinsuszeptibilität χ_S dividiert (Carter et al. 1977), so erhält man das Corepolarisations-Hyperfeinfeld B_F^{CP} , das das induzierte Hyperfeinfeld am Kernort pro ausgerichtetem Bohrschen Magneton der Elektronen angibt. Wie aus Tab. 7.6 ersichtlich ist,

verändert sich B_F^{CP} von V zu Cr und von Nb zu Mo kaum, nimmt aber beträchtlich von einer Übergangsmetallreihe zur nächsten zu.

Tab. 7.6 Einzelbeiträge zu den Corepolarisationshyperfeinfeldern B_F^{CP} (alle Werte sind in kG angegeben)

Schale	V	Cr	Nb	Mo
1s	-8	-9	-8	-10
2s	-102	-140	-27	-42
3s	+24	+58	-1	-3
4s	--	--	-103	-105
Summe	-85	-91	-139	-160
	-123	--	-180	-175 (*)

(*) Asada et al. (1981)

Dies spiegelt jedoch nicht, wie man vermuten könnte, die erhöhte Anzahl der inneren Elektronenschalen wider, da, wie die Aufschlüsselung nach den Beiträgen der einzelnen Schalen zeigt (Tab. 7.6), diese Beiträge von verschiedener Größenordnung sind und auch unterschiedliches Vorzeichen besitzen können. Offensichtlich hängt der Beitrag einer Schale vom Überlappungsintegral der Wellenfunktion mit der induzierten Spinmagnetisierungsichte ab. In die Tab. 7.6 wurden außerdem die von Asada et al. (1981) angegebenen Werte für B_F^{CP} aufgenommen. Diese Autoren schätzten diese Größe durch eine atomare spinpolarisierte Hartree-Fock-Slaterrechnung ab. Wie man sieht, liegen

ihre Werte bis zu 50 % über den auf der LSD-Näherung basierenden Ergebnissen (Zwar unterscheidet sich die von Asada et al. verwendete Definition etwas von der hier verwendeten, jedoch ist dies im Falle der Übergangsmetalle V, Cr, Nb und Mo sicher nicht als die Ursache der Diskrepanz in Tab. 7.6 anzusehen). Die Verhältnisse scheinen somit ganz ähnlich zu liegen wie im Falle der Spinsuszeptibilität. Gunnarsson (1976) zeigte, daß bei Verwendung der LSD-Näherung für das Austausch-Korrelationspotential nur Fe, Co und Ni das Stonerkriterium für Ferromagnetismus erfüllen. Das Slater Austauschpotential überbewertet hingegen die Austauschverstärkung und sagt vorher, daß auch Pd und Pt ferromagnetisch sein sollten.

7.2.2.2 Orbitaler Beitrag zur Knight-Verschiebung K_{Orb}

Da sich die beiden Spinbeiträge zu K_F im Falle von V, Cr, Nb und Mo nahezu gegenseitig kompensieren, sind die orbitalen Beiträge für diese Metalle von großer Bedeutung. Wie im Falle des Corepolarisationshyperfeinfeldes B_F^{CP} , verändert sich der erste Beitrag zu K_{Orb} , nämlich K_{dia} , kaum, wenn man von V zu Cr bzw. von Nb zu Mo geht, nimmt jedoch deutlich zu, wenn man von einer Übergangsmetallreihe zur nächsten wechselt. Im Gegensatz zu B_F^{CP} spiegelt sich hier lediglich die Zunahme der Elektronenzahl wider (siehe Tab. 7.5). Der wichtigste zu K_{dia} anzumerkende Punkt ist, daß dieser Beitrag zur Knight-Verschiebung keineswegs klein gegenüber den anderen Beiträgen ist und bei einer Berechnung der Knight-

Verschiebung keinesfalls vernachlässigt werden darf. Andererseits überrascht dieses Ergebnis nicht allzu sehr, wenn man bei einer Abschätzung von K_{dia} von der von Clogston et al. (1964a) angegebenen Näherungsformel (Gl. (2.24)) ausgeht.

Natürlich ist der zweite Beitrag zur orbitalen Knight-Verschiebung, K_{VV} , am interessantesten; nicht zuletzt deshalb, weil er bislang noch nicht rechnerisch ermittelt werden konnte. Tab. 7.5 zeigt deutlich, daß K_{VV} im Falle von V, Cr, Nb und Mo alle anderen Beiträge zur Knight-Verschiebung überwiegt und daher das positive Vorzeichen der Gesamtverschiebung bestimmt. Für eine Anwendung der im letzten Abschnitt angegebenen Formulierung für K_{VV} ist es natürlich wichtig, die Konvergenzeigenschaften der Summen über die Gitterplätze und den Drehimpuls l , die in der Gl. (7.30) für K_{VV} auftreten, zu kennen. In der Tab. 7.7 sind die verschiedenen Beiträge zu K_{VV} zusammengestellt, die von den einzelnen Atomschalen, die die zentrale Wigner-Seitzzelle (Schale 0) umgeben, stammen. Wie man sieht, gibt die zentrale Schale selbst bereits 60-70% des Gesamtbetrages von K_{VV} , während die Beiträge der anderen Schalen sehr rasch mit dem Abstand zur zentralen Schale abnehmen und außerdem sowohl positives als auch negatives Vorzeichen haben können. Auf Grund dieser Ergebnisse scheint es daher im allgemeinen ausreichend zu sein, bei der Summation über die Gitterplätze in Gl. (7.30) 5-6 Atomshalen mitzunehmen.

Tab. 7.7 Beiträge zu K_{VV} aus den einzelnen Nachbarschalen. Der Abstand der Schalen zum Zentralatom ist in Vielfachen der Gitterkonstanten angegeben und N bezeichnet die Anzahl der Atome je Schale. Die Beiträge der einzelnen Schalen sind wie die Knight-Verschiebung selbst in % angegeben.

Schale	Abstand	N	V	Cr	Nb	Mo
0	0,0	1	0,510	0,692	0,600	0,806
1	0,866	8	0,220	0,264	0,266	0,298
2	1,000	6	0,054	-0,006	0,088	0,002
3	1,414	12	0,000	-0,002	0,006	0,028
4	1,658	24	-0,032	-0,008	0,140	-0,012
5	1,732	8	0,044	-0,012	0,068	0,016
6	2,000	6	0,000	0,000	-0,008	0,010
7	2,179	24	0,016	0,014	-0,032	0,008
Summe			0,812	0,954	1,042	1,112

Tab. 7.8 Drehimpuls-aufgelöste Beiträge zum VanVleck-Beitrag K_{VV} der Knight-Verschiebung.

(alle Werte sind in % angegeben)

	V	Cr	Nb	Mo
p	0,090	0,111	0,206	0,191
d	0,728	0,848	0,837	0,966
f	-0,0003	-0,0002	-0,0004	-0,0002
Summe	0,812	0,954	1,042	1,112

Eine Zerlegung von K_{VV} nach Drehimpulsbeiträgen ist in Tab. 7.8 zu finden. Wie man für Übergangsmetalle erwartet, sind die d-Beiträge dominant. Dennoch sieht man, daß auch merkliche p-Beiträge vorhanden sind, die nicht vernachlässigt werden dürfen. Im Gegensatz dazu zeigt sich deutlich, daß f-Beiträge keine Rolle spielen. Dies heißt jedoch nicht, daß es ausreichend ist, die Summation über l in Gl. (7.30) bei $l_{\max}=2$ abzuberechnen. Da in dieser Gleichung Matrixelemente des Drehimpulsoperators zu l und $l+1$ auftreten, sollte $l_{\max}$ für Übergangsmetalle nicht kleiner als 3 gewählt werden. Die durchgeführte Berechnung von K_{VV} erlaubt, zusammen mit den von Benkowitsch und Winter (1983) angegebenen Werten für χ_{orb} , eine Überprüfung der von Clogston et al. (1964a) angegebenen Näherungsformel für K_{VV} (Gl. (2.24)). Bei einer Anwendung dieser Formel wird im allgemeinen angenommen, daß K_{VV} nahezu ausschließlich durch d-Beiträge bestimmt wird. Der Erwartungswert für $\langle r^{-3} \rangle_d$, der in dieser Gleichung vorkommt, ist im Grunde genommen über das gesamte besetzte Leitungsband zu mitteln. Da $\langle r^{-3} \rangle_d$ mit abnehmender Energie abnimmt, soll für das folgende Beispiel $\langle r^{-3} \rangle_{d,cb}$ durch $0,85 \cdot \langle r^{-3} \rangle_{d,E=E_F}$ genähert werden (vgl. hierzu Kap. 4.1), wobei der Wert von $\langle r^{-3} \rangle_{d,E=E_F}$ von Asada et al. (1981) übernommen wird. Für Nb ergibt sich somit aus Gl. (2.24) ein Wert von 0,63 % für K_{VV} , ein Ergebnis das deutlich unter dem in Tab. 7.5 angegebenen Wert von 1,04 % liegt. Dies heißt letzten Endes, daß die Näherungsformel Gl. (2.24) im allgemeinen zwar die richtige Größenordnung für K_{VV} liefert, aber der Zahlenwert nicht zu ernst genommen werden sollte. Dieses Ergebnis bestä-

tigt somit auch die Schlußfolgerungen, die aus den NMR-Daten für reines Ti gezogen wurden.

7.2.2.3 Vergleich mit dem Experiment

Die experimentellen Ergebnisse für die Knight-Verschiebung bei tiefen Temperaturen (in der Regel 4,2 K) von V, Cr, Nb und Mo, wie sie von Carter et al. (1977) (und darin zu findende Literaturstellen) angegeben werden, sind in der Tab. 7.5 zusammengefaßt. Wie man sieht, stimmen diese Werte recht gut mit den theoretischen Ergebnissen überein, wobei die größte Abweichung für Mo auftritt. Eine der möglichen Ursachen für die recht kleinen Unterschiede zwischen den theoretischen und den experimentellen Verschiebungen ist die Vernachlässigung relativistischer Effekte bei der obigen Formulierung für die verschiedenen Beiträge zur Knight-Verschiebung. Aus einem Vergleich der nichtrelativistischen Hyperfeinfelder von Ag und Pt mit ihren relativistischen Gegenstücken (Ebert et al. 1985b) läßt sich schließen, daß diese Effekte für die Spinbeiträge am größten sein sollten. Im Falle von Cu und Ag würde sich K_{dir} um 12 bzw. 37 % erhöhen (Ebert et al. 1984b) wenn der Ausdruck für K_{dir} in Gl. (2.14) durch ein Produkt des relativistischen Kontakthyperfeinfeldes und der s-artigen Zustandsdichte an der Fermikante ersetzt würde.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle ist das Problem eines zuverlässigen Standards für die Festlegung der experimentellen Werte der Knight-Verschiebungen (Carter

et al. 1977), das zum größten Teil für die Fehlergrenzen der experimentellen Daten (Tab. 7.5) verantwortlich ist. Üblicherweise verwendet man als Standard ein diamagnetisches Salz, von dem man annimmt, daß es eine absolute Verschiebung besitzt, die sehr nahe bei Null liegt. Bei dem extremen Beispiel Pt variiert die Verschiebung verschiedener diamagnetischer Salze im Bereich von 0,0 bis 0,6 %. Es versteht sich von selbst, daß eine von Null verschiedene absolute Verschiebung des Standards einen Vergleich des auf diesen Standard bezogenen Meßwertes mit dem entsprechenden theoretischen (absoluten) Wert verfälscht.

Oft wird versucht die experimentelle Knight-Verschiebung mit Hilfe eines sogenannten Jaccarino-Plots (einer Auftragung der Knight-Verschiebung gegen die Suszeptibilität mit der Temperatur, bzw. bei Legierungen auch mit der Konzentration, als implizitem Parameter, z.B. Clogston et al. 1964a) in ihre Einzelbeiträge zu zerlegen. Bei dieser Vorgehensweise macht man es sich zu Nutze, daß die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität und auch der Knight-Verschiebung in erster Linie von den Spinbeiträgen herrührt. Auf diese Weise läßt sich z.B. das Corepolarisations-Hyperfeinfeld B_F^{CP} aus der Steigung eines solchen Jaccarino-Plots ermitteln. Unglücklicherweise sind die dabei erhaltenen Aussagen nicht immer so zuverlässig wie im Falle von Pd (Seitschik et al. 1964) oder Pt (Clogston et al. 1964a). Im Falle von V z.B. wurde von Yafet und Jaccarino (1964) ein Wert von -117 kG für B_F^{CP} angegeben, während Hechtfisher (1976) in einer neueren Untersuchung zu dem Wert -90 kG gelangt. Dennoch

liegen beide Werte noch vernünftig nahe bei dem in Tab. 7.6 angegebenen theoretischen Wert von -86 kG.

Eine zweite und auch wesentlich zuverlässigere Methode, die experimentelle Knight-Verschiebung in ihre orbitalen und Spinbeiträge aufzutrennen besteht darin, die Knight-Verschiebung des Metalls in seinem normalleitenden und in seinem supraleitenden Zustand zu bestimmen. Wegen der Ausbildung von Cooperpaaren im supraleitenden Zustand sollte der Spinbeitrag verschwinden, so daß nur noch der orbitale Anteil der Knight-Verschiebung übrig bleibt (MacLaughlin 1976). Im Falle von V wurde gefunden, daß die Knight-Verschiebung sich um höchstens 4 % beim Übergang vom normal- in den supraleitenden Zustand ändert (Noer und Knight 1964, Clogston et al. 1964b). Diese Beobachtung ist in völliger Übereinstimmung mit den in Tab. 7.5 dargestellten theoretischen Daten, die zeigen, daß sich die beiden Spinbeiträge (K_F^{cb} und K_F^{cp}) im normalleitenden Zustand nahezu aufwiegen. Im Falle von Nb fanden Rossi $\acute{e}$ r und MacLaughlin (1970), daß die experimentelle Knight-Verschiebung deutlich abnimmt, wenn Nb in den supraleitenden Zustand übergeht. Wegen Schwierigkeiten die Lage des Maximums der NMR-Linie eindeutig zu bestimmen, wurden von diesen Autoren jedoch keine Angaben über den Zahlenwert der Knight-Verschiebung gemacht. Dennoch kann man dieses qualitative Ergebnis als Bestätigung der theoretischen Ergebnisse von Tab. 7.6 werten, die einen relativ großen Spinbeitrag zur Knight-Verschiebung (etwa 25 %) von Nb ergaben.

7.3.1 Relativistische Formulierung für die Spin-Gitterrelaxationsrate

Wie sich am Beispiel von Ag in AgPd deutlich zeigte, werden relativistische Korrekturen für die Hyperfeinfeldere bereits bei relativ leichten Atomkernen wichtig. Um eine Verknüpfung der Ergebnisse einer nichtrelativistischen Bandstrukturechnung mit relativistischen Hyperfeinfeldern, wie sie in Kap. 7.2.2 verwendet, wurde zu vermeiden, wurde eine in sich konsistente relativistische Formulierung für die Spin-Gitterrelaxationsrate abgeleitet.

In der Formulierung für die T_1 -Zeit von Gl. (7.9) ist noch nicht festgelegt, ob die elektronische Struktur des Elektronensystems und die Kopplung des Kerns an die Elektronen in nichtrelativistischer oder in relativistischer Weise beschrieben wird. Gl. (7.9) ist daher ebenso wie bei der nichtrelativistischen Formulierung für die Spin-Gitterrelaxationsrate ein geeigneter Ausgangspunkt für eine relativistische Beschreibung des Spin-Gitterrelaxationsprozesses. Die Kopplung des Kernes mit den Elektronen wird nun durch den Hyperfeinwechselwirkungsoperator

$$H = e \underline{\underline{\vec{a}}} \cdot \vec{A}_n(\vec{r}) \quad (7.31)$$

beschrieben, wobei $e \underline{\underline{\vec{a}}}$ der relativistische Operator für den Elektronenstrom ist und $\vec{A}_n$ der Vektor der 4x4 Diracmatrizen ist. Setzt man den elektronischen Anteil $H_{el,-}(\vec{r})$ von H und den relativistischen Ausdruck für

Im $\underline{G}(\vec{r}, \vec{r}, E)$ (Gl. (5.142) in der Λ -Darstellung) in Gl. (7.9) ein, so erhält man z.B. für die Spin-Gitterrelaxationsrate $(T_1 T)_a^{-1}$ der Komponente a eines binären Legierungssystems

$$(T_1 T)_a^{-1} = 4\pi k_B \chi (\gamma_N / \pi)^2 \quad (7.32)$$

$$\sum_{\substack{\Lambda, \Lambda_1 \\ \Lambda_2, \Lambda_3}} \text{Im } T_{\Lambda\Lambda_1}^{00,a}(E_F) \text{Im } T_{\Lambda_2\Lambda_3}^{00,a}(E_F) I_{\Lambda_3\Lambda}^a(E_F) (I_{\Lambda_2\Lambda_1}^a(E_F))^*$$

wobei $T_{\Lambda\Lambda}^{00,a}(E)$ der relativistische Streupfadoperator ist und das Matrixelement $I_{\Lambda\Lambda}^a(E)$ durch

$$I_{\Lambda\Lambda}^a(E) = \int d^3r Z_{\Lambda}^a(\vec{r}, E)^* H_{el,-}(\vec{r}) Z_{\Lambda}^a(\vec{r}, E) \quad (7.33)$$

gegeben ist. $I_{\Lambda\Lambda}^a(E)$ läßt sich in einen Anteil zerlegen, der nur von den Radialfunktionen $g_{\kappa}^a(r, E)$ und $f_{\kappa}^a(r, E)$ des Bi-Spinors $Z_{\Lambda}^a(\vec{r}, E)$ abhängt, und einen Anteil $A_{\Lambda\Lambda}$, der die Auswahlregeln die beim Spin-Gitterrelaxationsprozess eine Rolle spielen, zum Ausdruck bringt.

$$I_{\Lambda\Lambda}^a(E) = -1(e/2) R_{\kappa\kappa}^a(E) A_{\Lambda\Lambda}, \quad (7.34)$$

mit (7.35)

$$R_{\kappa\kappa}^a(E) = \int dr [g_{\kappa}^a(r, E) f_{\kappa}^a(r, E) + g_{\kappa}^a(r, E) f_{\kappa}^a(r, E)]$$

und

$$A_{\Lambda\Lambda'} = i [2(2\bar{l}' + 1)/(2l + 1)]^{1/2} C(\bar{l}' 1 l; 00) \quad (7.36)$$

$$\begin{aligned} & [2^{1/2} C(l \frac{1}{2} j; (m_j + \frac{1}{2}) - \frac{1}{2}) C(l' \frac{1}{2} j'; (m'_j - \frac{1}{2}) + \frac{1}{2}) C(\bar{l}' 1 l; (m_j + \frac{1}{2}) 0) \\ & - C(l \frac{1}{2} j; (m_j - \frac{1}{2}) + \frac{1}{2}) C(l' \frac{1}{2} j'; (m'_j - \frac{1}{2}) + \frac{1}{2}) C(\bar{l}' 1 l; (m_j + \frac{1}{2}) - 1) \\ & + C(l \frac{1}{2} j; (m_j + \frac{1}{2}) - \frac{1}{2}) C(l' \frac{1}{2} j'; (m'_j - \frac{1}{2}) - \frac{1}{2}) C(\bar{l}' 1 l; (m_j + \frac{3}{2}) - 1)] \end{aligned}$$

Wegen den Auswahlregeln

$$\begin{aligned} m'_j - m_j &= 1 \\ j' - j &= 0, \pm 1 \\ l' - l &= 0, \pm 2 \end{aligned} \quad (7.37)$$

sind nur wenige der $A_{\Lambda\Lambda'}$'s von Null verschieden. Nach Einsetzen der Clebsch-Gordan-Koeffizienten $C(l s j; m_l m_s)$ in Gl. (7.36) lassen sich die von Null verschiedenen $A_{\Lambda\Lambda'}$'s in kompakter Form darstellen

$$A_{\Lambda\Lambda'} = \frac{4i\kappa}{4\kappa^2 - 1} [\kappa^2 - (m_j + \frac{1}{2})^2]^{1/2} \quad \text{für } \kappa' = \kappa \quad (7.38)$$

$$\begin{aligned} A_{\Lambda\Lambda'} &= - \frac{i}{2\kappa - s} [\{ \kappa - s(m_j + \frac{1}{2}) \} \{ \kappa - s(m_j + \frac{3}{2}) \}]^{1/2} \\ &\quad \text{für } \kappa' = -\kappa + s; s = \pm 1 \end{aligned}$$

Damit gelangt man schließlich zu dem folgenden Ausdruck für die Spin-Gitterrelaxationsrate $(T_1 T)_a^{-1}$

$$(T_1 T)_a^{-1} = 4\pi k_B \mathcal{H} (\gamma_n e / 2\pi)^2 \quad (7.39)$$

$$\sum_{\substack{\Lambda, \Lambda_1 \\ \Lambda_2, \Lambda_3}} [\operatorname{Im} T_{\Lambda\Lambda_1}^{00,a}(E_F) \operatorname{Im} T_{\Lambda_2\Lambda_3}^{00,a}(E_F) \\ R_{\kappa_3\kappa}^a(E_F) R_{\kappa_2\kappa_1}^a(E_F) A_{\Lambda_3\Lambda} (A_{\Lambda_2\Lambda_1})^*]$$

Dieses Ergebnis läßt sich vereinfachen, wenn man die Auswahlregeln für l in Gl. (7.37) auf $\Delta l=0$ weiter einschränkt und wenn man annimmt daß der Streupfadoperator diagonal in κ und m_j ist

$$(T_1 T)_a^{-1} = 4\pi k_B \mathcal{H} (\gamma_n e / 2\pi)^2 \quad (7.40)$$

$$\{ \sum_{\kappa} \frac{(2j+1)^3}{6j(j+1)} [\operatorname{Im} \bar{T}_{\kappa}^a(E_F) R_{\kappa\kappa}^a(E_F)]^2 \\ + \sum_{\kappa>0} \frac{(2j+1)(2j+3)}{3(j+1)} \operatorname{Im} \bar{T}_{\kappa}^a(E_F) \operatorname{Im} \bar{T}_{-\kappa-1}^a(E_F) \\ [R_{\kappa,-\kappa-1}^a(E_F)]^2 \}$$

wobei

$$\bar{T}_{\kappa}^a(E_F) = \frac{1}{2j+1} \sum_{m_j} T_{\Lambda\Lambda}^{00,a}(E_F) \quad (7.41)$$

ist. Normiert man die Radialfunktionen $g_{\kappa}^a(r, E)$ und $f_{\kappa}^a(r, E)$ nicht entsprechend der Einzentrenstreuung, sondern innerhalb der Wigner-Seitzzelle auf 1, so läßt sich die Spin-Gitterrelaxationsrate durch die κ -artige Zustandsdichte an der Fermikante $n_{\kappa}^a(E_F)$ ausdrücken

$$(T_1 T)^{-1}_a = 4\pi k_B \mathcal{N} (\gamma_n e/2)^2 \quad (7.42)$$

$$\left\{ \sum_{\kappa} \frac{2j+1}{6j(j+1)} [n_{\kappa}^a(E_F) \bar{R}_{\kappa\kappa}^a(E_F)]^2 + \sum_{\kappa>0} \frac{1}{3(j+1)} n_{\kappa}^a(E_F) n_{-\kappa-1}^a(E_F) [\bar{R}_{\kappa,-\kappa-1}^a(E_F)]^2 \right\}$$

Hierbei sind die neuen Matricelemente $\bar{R}_{\kappa\kappa}^a(E)$ durch

$$\bar{R}_{\kappa\kappa}^a(E) = R_{\kappa\kappa}^a(E) / [N_{\kappa}^a(E) N_{\kappa}^a(E)]^{1/2} \quad (7.43)$$

mit

$$N_{\kappa}^a(E) = \int r^2 dr [(g_{\kappa}^a(r,E))^2 + (f_{\kappa}^a(r,E))^2] \quad (7.44)$$

definiert. Abgesehen von einem Vorfaktor in der zweiten Summe ist der resultierende Ausdruck in Gl. (7.42) für die Spin-Gitterrelaxationsrate identisch mit dem, der von John et al. (1983) für reine Metalle angegeben wurde.

Bei der obigen Ableitung für die Spin-Gitterrelaxationsrate wurde eine mögliche Abhängigkeit von $(T_1 T)^{-1}$ von der Orientierung des äußeren Feldes nicht berücksichtigt, da man für den nichtrelativistischen Fall zeigen kann, daß die Spin-Gitterrelaxationsrate in kubischen Systemen isotrop ist (Obata 1963). Die Annahme, daß dies auch für den relativistischen Fall in guter Näherung gilt, wird durch die Tatsache gerechtfertigt, daß der anisotrope Anteil der Knight-Verschiebung bei den kubischen Metallen Pt (Rubens et al. 1973) und Pb (Schratter und Williams 1972) wesentlich kleiner ist, als der isotrope Anteil. Eine weitere Vereinfachung bei der Ableitung der Formu-

lierung für die Spin-Gitterrelaxationsrate wurde dadurch erreicht, daß in Gl. (7.9) die Greensche Funktion für den Fall eines verschwindenden äußeren Magnetfeldes eingesetzt wurde. Würde man statt dessen eine Störungsreihe für $\underline{G}(\vec{r}, \vec{r}', E)$ einsetzen, so würde dies in Gl. (7.39) zu Termen führen, die von der Stärke des äußeren Magnetfeldes abhängen und die relativ klein wären. Diese feldabhängigen Terme können daher vernachlässigt werden, was in völligem Einklang mit dem Experiment steht.

7.3.2 Anwendung auf Ag und Pt in AgPt

Ein besonders interessantes Anwendungsbeispiel für die im letzten Abschnitt entwickelte relativistische Formulierung für die Spin-Gitterrelaxationsrate bietet das Legierungssystem AgPt. Zum einen liegen hier für beide Komponenten experimentelle Daten vor (Herberg 1979, Ebert 1981), zum anderen ist zu erwarten, daß die relativistischen Effekte für Pt ($Z=78$) sicherlich noch markanter sind als für Ag ($Z=47$) (vgl. Kap. 7.1.2.1). Dies zeigt sich bereits bei einem Vergleich der nichtrelativistischen Hyperfeinfelder von Ag und Pt in $\text{Ag}_6\text{Pt}_{94}$ mit den entsprechenden relativistischen Hyperfeinfeldern (Tab. 7.9) (Ebert et al. 1985b).

Tab. 7.9 Vergleich der nichtrelativistischen (nr) Hyperfeinfelder von Ag und Pt in $\text{Ag}_6\text{Pt}_{94}$ mit ihren relativistischen (rel) Gegenstücken (alle Angaben in 10^6 G).

l	Ag		Pt		j	κ
	nr	rel	nr	rel		
0	8,39	10,5	14,8	34,3	1/2	-1
1	1,56	1,79	3,49	5,59	1/2	1
		1,55		3,47	3/2	-2
2	1,40	1,46	1,52	2,24	3/2	2
		1,43		1,80	5/2	-3

Ganz offensichtlich ist der Unterschied zwischen den nichtrelativistischen und den relativistischen Hyperfeinfeldern für Pt wesentlich größer als für Ag. In beiden

Fällen beobachtet man jedoch übereinstimmend, daß das relativistische Hyperfeinfeld größer ist als sein nicht-relativistisches Gegenstück und daß für $l > 0$ das relativistische Hyperfeinfeld für $j = l - 1/2$ das für $j = l + 1/2$ übertrifft. Rein qualitativ läßt sich dies durch die relativistische Kontraktion (Pyykkö 1978) erklären. Da die relativistische Wellenfunktion, insbesondere für kleine l , näher am Kernort zentriert ist, als ihr nichtrelativistisches Gegenstück, ist die Kopplung mit dem Kern entsprechend stärker. Dies ist auch der Grund für den Unterschied der relativistischen Hyperfeinfelder für $j = l - 1/2$ und $j = l + 1/2$ - bei den p-Wellenfunktionen kommt dies besonders dadurch zum Ausdruck, daß die Wellenfunktion für $p_{1/2}$ eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron am Kernort ergibt.

In Abb. 7.5 und 7.6 sind für Ag bzw. Pt die theoretischen Spin-Gitterrelaxationsraten, die auf den Daten einer relativistischen KKR-CPA-Rechnung zu AgPt beruhen (siehe Kap. 6.3.1) dargestellt. Offensichtlich stimmen die Werte mit den ebenfalls eingezeichneten experimentellen Ergebnissen recht gut überein, woraus zu ersehen ist, daß die im letzten Abschnitt abgeleitete Formulierung eine zufriedenstellende Beschreibung des Spin-Gitterrelaxationsprozesses liefert. In Abb. 7.7 und 7.8 sind für beide Komponenten des Systems AgPt die theoretischen Spin-Gitterrelaxationsraten, die sich aus der exakten Formeln von Gl. (7.39) ergeben denen aus der Näherungsformel Gl. (7.42) gegenübergestellt.

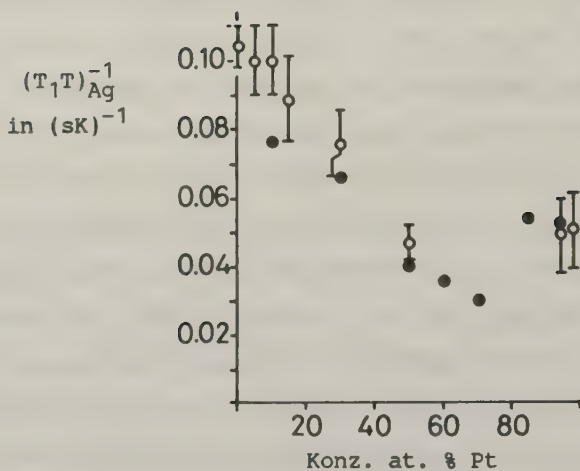


Abb. 7.5 Theoretische (●) und experimentelle (○) Spin-Gitterrelaxationsrate von ^{109}Ag in AgPt

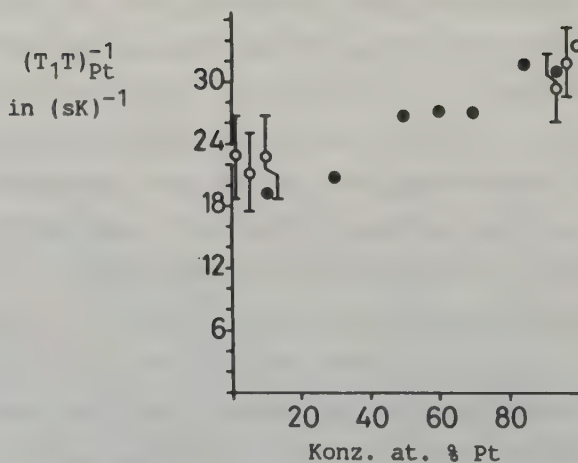


Abb. 7.6 Theoretische (●) und experimentelle (○) Spin-Gitterrelaxationsrate von ^{195}Pt in AgPt

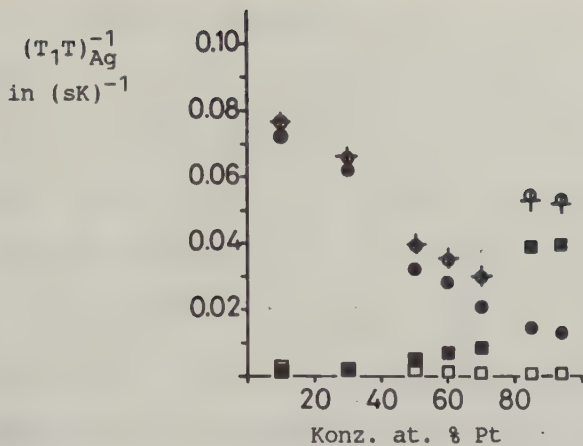


Abb. 7.7 Drehimpulsaufgelöste Beiträge zur Spin-Gitterrelaxationsrate und Gesamtrate entsprechend Gl. (7.39) bzw. (7.42) von ^{109}Ag in AgPt.

(s:● ; p:□ ; d:■ ; Gl. (7.39): + ; Gl. (7.42): o)

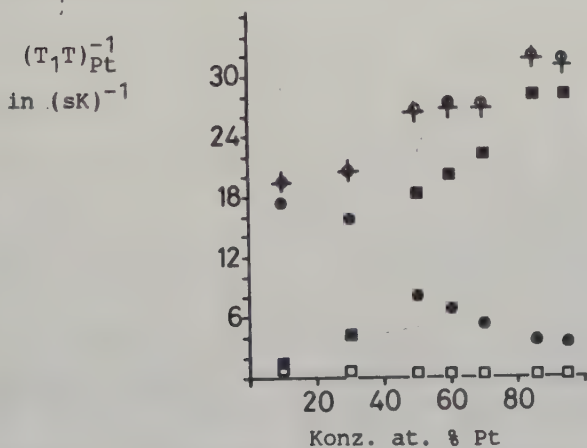


Abb. 7.8 Drehimpulsaufgelöste Beiträge zur Spin-Gitterrelaxationsrate und Gesamtrate entsprechend Gl. (7.39) bzw. (7.42) von ^{195}Pt in AgPt.

(s:● ; p:□ ; d:■ ; Gl. (7.39): + ; Gl. (7.42): o)

Wie man sieht, sind die Abweichungen zwischen beiden Ergebnissen nicht allzu groß und nur auf der Pt-reichen Seite des Systems von Bedeutung. Dies rührt in erster Linie daher, daß die Matrixelemente $R_{\kappa\kappa}^a(E)$ (Gl. (7.39)) für $\Delta l = \pm 2$ wesentlich kleiner sind als die für $\Delta l = 0$ (die entsprechenden Beiträge wurden in Gl. (7.42) vernachlässigt). Der Unterschied auf der Pt-reichen Seite scheint hingegen von der Vernachlässigung der nichtdiagonalen Anteile des Streupfadoperators zu stammen. Diese sogenannten spin-flip-Komponenten (Holzwarth 1974) sind wegen der stärkeren Spin-Bahn-Kopplung von Pt auf der Pt-reichen Seite des Systems eher von Bedeutung.

Eine Aufspaltung der Werte für $(T_1 T)^{-1}$ aus Gl. (7.42) in ihre drehimpuls aufgelösten Beiträge zeigt nun deutlich das Zustandekommen der Konzentrationabhängigkeit der Spin-Gitterrelaxationsrate für die beiden Legierungskomponenten. Ausgehend von reinem Ag nehmen bei Ag die s-Beiträge beim Zulegieren von Pt über den ganzen Konzentrationbereich stetig ab. Dies gilt auch für die p-Beiträge, jedoch sind sie im Vergleich zu den anderen Beiträgen für alle Konzentrationen nur von untergeordneter Bedeutung. Die d-Beiträge schließlich machen auf der Ag-reichen Seite nur wenige Prozent der Gesamtrate aus. Mit zunehmendem Pt-Gehalt wachsen sie zunächst allmählich an, nehmen bei etwa 70-80 at. % Pt rasch zu und übersteigen letztlich sogar die s-Beiträge. Insgesamt führt also bei Ag das gleichzeitige Absinken der s-Beiträge und das Anwachsen der d-Beiträge mit zunehmender Pt-Konzentration zu dem schwachen Minimum der Gesamtrate auf der Pt-reichen Seite des Systems.

Zwar weisen die einzelnen drehimpulsaufgelösten Beiträge zu Spin-Gitterrelaxationsrate von Pt eine ganz ähnliche Konzentrationsabhängigkeit wie die von Ag auf, jedoch macht der d-Beitrag nun einen weitaus größeren Anteil der Gesamtrate aus. Nimmt, ausgehend von reinem Ag, die Pt-Konzentration zu, so wachsen, im Gegensatz zu Ag, die d-Beiträge wesentlich schneller an als die s-Beiträge abnehmen, was letzten Endes zu einem stetigen Anwachsen der Gesamtrate führt. Auf der Pt-reichen Seite übersteigt der d-Beitrag von Pt den s-Beitrag in weit höherem Maße, als dies für Ag verdünnt in Pt der Fall ist.

Konnte man, ausgehend von der Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von AgPt (Ebert 1981) noch nicht ausschließen, daß das Starrbandmodell von Mott (1964) für AgPt anwendbar ist, so zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Spin-Gitterrelaxationsrate von Ag und Pt sehr deutlich, daß dies mit Sicherheit nicht zutrifft. Da die theoretischen Gesamtraten, die auf den Ergebnissen von relativistischen KKR-CPA-Rechnungen beruhen, sehr gut mit dem Experiment übereinstimmen, kann man schließen, daß im Gegensatz zum Starrbandmodell oder der VCA die CPA eine verlässliche Beschreibung der elektronischen Struktur des Systems AgPt ermöglicht.

7.4 Relativistische Formulierung für den Spinbeitrag zur Knight-Verschiebung

Bei der obigen Behandlung der Spin-Gitterrelaxationsrate zeigte sich bereits sehr deutlich, daß relativistische Effekte in der NMR bereits bei Elementen mit relativ kleiner Ordnungszahl nicht zu vernachlässigen sind. Dies sollte natürlich, obgleich in schwächerem Maße, auch auf die Knight-Verschiebung zutreffen (im Gegensatz zur Spin-Gitterrelaxationsrate treten hier nur Terme linear in R_{KK} , auf). Abgesehen von wenigen Ausnahmen (z.B. Tterlikkis et al. 1969) wurde bislang versucht relativistischen Einflüssen auf die Knight-Verschiebung dadurch Rechnung zu tragen, daß eine relativistische Beschreibung der elektronischen Struktur mit den nichtrelativistischen Hyperfeinwechselwirkungoperatoren von Gl. (2.1) verknüpft wurde. Der Vergleich der relativistischen mit den entsprechenden nichtrelativistischen Hyperfeinfeldern in Kap. 7.3.2 zeigt jedoch deutlich, daß diese Vorgehensweise zu recht großen Fehlern führen kann.

Eine in sich geschlossene relativistische Formulierung für die Knight-Verschiebung läßt sich mittels der Methode der Greenschen Funktion in völlig analoger Weise finden, wie dies in Kap. 7.2 für den nichtrelativistischen Fall gezeigt wurde. Hier soll nun jedoch die vereinfachende Annahme gemacht werden, daß das äußere Magnetfeld nur an die Spins der Elektronen ankoppelt (vgl. hierzu die Diskussion bei MacDonald 1978); d.h. die Beiträge zur Knight-Verschiebung auf Grund der Kopplung des Magnetfeldes mit der Bahnbewegung der Elektronen

sollen vernachlässigt werden.

Die Knight-Verschiebung läßt sich in einfacher Weise durch den Erwartungswert des Anteils H_Z des Hyperfeinwechselwirkungsoperators, der diagonal in $\mu_{n,z}$ ist (Gl. (7.2)), ausdrücken:

$$K = \frac{\langle H_Z \rangle}{\hbar \gamma_n |\vec{B}|} \quad (7.45)$$

Der Erwartungswert von H_Z , der vom äußeren Magnetfeld $\vec{B} = |\vec{B}| \vec{e}_z$ abhängt, kann mittels der Greenschen Funktion wie folgt erhalten werden

(7.46)

$$\langle H_Z \rangle = -1/\pi \text{ Spur Im } \int dE f(E) \int d^3r H_Z(\vec{r}) \underline{\underline{G}}^B(\vec{r}, \vec{r}, E)$$

wobei $H_Z(\vec{r})$ durch

$$H_Z(\vec{r}) = -ie\gamma_n r^{-3} (\vec{a} \times \vec{r})_z \quad (7.47)$$

gegeben ist (vgl. Kap. 7.1 und 7.3). Die Greensche Funktion $\underline{\underline{G}}^B(\vec{r}, \vec{r}, E)$ für den Fall eines endlichen äußeren Magnetfeldes läßt sich wie bei der nichtrelativistischen Behandlung durch die Greensche Funktion $\underline{\underline{G}}(\vec{r}, \vec{r}, E)$ für den Fall $\vec{B}=0$ angeben (Staunton 1982)

$$\underline{\underline{G}}^B(\vec{r}, \vec{r}, E) = \underline{\underline{G}}(\vec{r}, \vec{r}, E) \quad (7.48)$$

$$+ \int d^3r' \underline{\underline{G}}(\vec{r}, \vec{r}', E) \underline{\underline{\beta}} \underline{\underline{a}}_z B_{\text{eff}}(\vec{r}) \underline{\underline{G}}(\vec{r}', \vec{r}, E)$$

wobei sich $B_{\text{eff}}(\vec{r})$ aus dem äußeren Feld $|\vec{B}|$ und dem Austausch-Korrelationspotential $V_{xc}(\vec{r})$ zusammensetzt. Für $\langle H_Z \rangle$ ergibt sich daraus nun

(7.49)

$$\langle H_Z \rangle = -1/\pi \text{ Spur} \int dE f(E) \int d^3r \int d^3r' \\ \text{Im } H_Z(\vec{r}) \underline{G}(\vec{r}, \vec{r}', E) \underline{\beta} \underline{\sigma}_Z B_{\text{eff}}(\vec{r}) \underline{G}(\vec{r}', \vec{r}, E)$$

Nach Einsetzen der Greenschen Funktion (Gl. (5.142)) führt dies auf eine Summe von Termen der Form

$$\text{Spur} \int d^3r \int d^3r' H_Z(\vec{r}) Z_{\Lambda}(\vec{r}) Z_{\Lambda'}(\vec{r}')^* \\ \underline{\beta} \underline{\sigma}_Z B_{\text{eff}}(\vec{r}') Z_{\Lambda''}(\vec{r}') Z_{\Lambda'''}(\vec{r}')^* \quad (7.50)$$

Ähnlich wie bei der Spin-Gitterrelaxationsrate lassen sich diese Terme in ein Produkt von radialen Wellenfunktionen, entsprechend den Matrixelementen $R_{\kappa\kappa'}(E)$, und energieunabhängigen Faktoren $A_{\Lambda\Lambda'}$, die die Auswahlregeln enthalten, zerlegen

$$-ie \gamma_n g_{\kappa}(r, E) f_{\kappa''}(r, E) A_{\Lambda\Lambda''} \\ \cdot g_{\kappa'}(r', E) g_{\kappa''}(r', E) [-2\mu_B + P(r') \gamma(r', E_F) \chi_S] |\vec{B}| \\ \cdot g_{\kappa'\kappa''} m_j \delta_{m_j m_j''} \delta_{m_j' m_j'} \delta_{l' l''} \\ \cdot (\delta_{\kappa\kappa''} + \delta_{\kappa, -\kappa''-1} + \delta_{\kappa, -\kappa''+1}) \quad (7.51)$$

$$\text{mit} \quad g_{\kappa\kappa'} m_j = C(1s j; (m_j - \frac{1}{2}) - \frac{1}{2}) C(1' s j'; (m_j - \frac{1}{2}) - \frac{1}{2}) \\ - C(1s j; (m_j + \frac{1}{2}) + \frac{1}{2}) C(1' s j'; (m_j + \frac{1}{2}) + \frac{1}{2}) \quad (7.52)$$

Hierbei wurde ebenso wie in Kap. 7.2.1 die vereinfachende Annahme gemacht, daß sich die Ortsabhängigkeit der induzierten Spinmagnetisierungsdichte $m_z(\vec{r})$ durch $\chi_S \gamma(\vec{r}, E_F) |\vec{B}|$ annähern läßt.

Aus den Auswahlregeln in Gl. (7.51) folgt daß im

Gegensatz zum nichtrelativistischen Fall bei einer relativistischen Formulierung auch Kreuzterme zwischen verschiedenen Quantenzahlen κ zur Knight-Verschiebung beitragen. So mischt z.B. $s_{1/2}$ mit $d_{3/2}$ und $p_{3/2}$ mit $p_{1/2}$ und $f_{5/2}$. Diese Kreuzterme sind gegenüber den Diagonaltermen sicherlich zu vernachlässigen, da die entsprechenden radialen Matrixelemente $R_{\kappa\kappa'}(E)$ um Größenordnungen kleiner sind als $R_{\kappa\kappa}(E)$ bzw. $R_{\kappa'\kappa'}(E)$. Da die Hyperfeinfelder mit zunehmender Drehimpulsquantenzahl l sehr rasch abnehmen, und bei kubischer Symmetrie im nichtrelativistischen Grenzfall die Spinbeiträge für $l \neq 0$ verschwinden, erscheint es gerechtfertigt die Summation über κ und κ' auf die s-Beiträge zu beschränken. Der verbleibende Term ist damit das relativistische Gegenstück zum Fermikontaktbeitrag zur Knight-Verschiebung. Damit ergibt sich letztendlich der folgende Ausdruck für die Knight-Verschiebung

$$K = \frac{e}{\pi\hbar} \text{Im} \int dE f(E) \quad (7.53)$$

$$\left\{ \sum_{\Lambda\Lambda'\Lambda''} iA_{\Lambda\Lambda} R_{\kappa\kappa}(E) g_{\kappa'\kappa''m'_j} \right.$$

$$\cdot \left[-U_{\kappa'\kappa''}(E) 2\mu_B + I_{\kappa'\kappa''}(E) \chi_S \right] \sum_i T_{\Lambda\Lambda'}^{0i} T_{\Lambda''\Lambda}^{i0}$$

$$- \sum_{\Lambda} iA_{\Lambda\Lambda} g_{\kappa\kappa m_j} \left[-\tilde{U}_{\kappa\kappa}(E) 2\mu_B + \tilde{I}_{\kappa\kappa}(E) \chi_S \right] T_{\Lambda\Lambda}^{00} \}$$

mit

$$U_{\kappa\kappa}(E) = \int r^2 dr g_{\kappa}(r,E) g_{\kappa}(r,E) \quad (7.54)$$

$$I_{\kappa\kappa}(E) = \int r^2 dr P(r) \gamma(r,E_F) g_{\kappa}(r,E) g_{\kappa}(r,E) \quad (7.55)$$

$$\begin{aligned} \tilde{U}_{\kappa\kappa}(E) = \int dr \int r'^2 dr' & \quad (7.56) \\ [g_{\kappa}(r,E) \tilde{f}_{\kappa}(r_>,E) g_{\kappa}(r',E) g_{\kappa}(r_<,E) \\ + g_{\kappa}(r_<,E) f_{\kappa}(r,E) \tilde{g}_{\kappa}(r_>,E) g_{\kappa}(r',E)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{I}_{\kappa\kappa}(E) = \int dr \int r'^2 dr' P(r') \gamma(r',E_F) & \quad (7.57) \\ [g_{\kappa}(r,E) \tilde{f}_{\kappa}(r_>,E) g_{\kappa}(r',E) g_{\kappa}(r_<,E) \\ + g_{\kappa}(r_<,E) f_{\kappa}(r,E) \tilde{g}_{\kappa}(r_>,E) g_{\kappa}(r',E)] \end{aligned}$$

wobei κ in Gl. (7.53) auf -1 ($l=0$) beschränkt ist und die Tilde $\sim$ darauf hinweist, daß $\tilde{g}_{\kappa}(r,E)$ und $\tilde{f}_{\kappa}(r,E)$ die irregulären Lösungen der Dirac-Gleichung sind (siehe Gl. (5.142)).

Wie bei der nicht-relativistischen Behandlung der Knight-Verschiebung in Kap. 7.2, so ist es auch hier am zweckmäßigsten die Beiträge der Leitungselektronen und der Atomrümpfe getrennt zu behandeln. Der Leitungselektronenanteil wird aus Gl. (7.46) erhalten, indem die Energieintegration auf den besetzten Teil des Leitungsbandes beschränkt wird. Tab. 7.9, in der die nicht-relativistischen Hyperfeinfelder (für die Fermienergie) ihren relativistischen Gegenstücken gegenübergestellt sind, gibt eine erste Vorstellung wie stark der Beitrag der Leitungselektronen zur Knight-Verschiebung durch relativistische Effekte beeinflusst wird. Der Beitrag der Atomrümpfe läßt sich völlig entsprechend der Vorgehensweise

von Kap. 7.2.2.1 bestimmen, indem die relativistischen Wellenfunktionen berechnet werden und die Hyperfeinfelder mittels Gl. (7.12) ermittelt werden. Um den relativistischen Einfluß auf diesen Anteil der Knight-Verschiebung zu untersuchen, wurden die Corepolarisations-Hyperfeinfelder $B_F^{cp,rel}$ für V, Cr, Nb und Mo auf diese Weise berechnet (das dabei verwendete Programm wurde durch eine Erweiterung des Programms von Desclaux et al. (1971) für freie Atome und Ionen erhalten). Wie Tab. 7.10 zeigt, können die Beiträge der einzelnen Atomshalen ein von den Ergebnissen der nicht-relativistischen Behandlung (Tab. 7.6) abweichendes Vorzeichen besitzen.

Tab. 7.10 Einzelbeiträge zu den relativistischen Corepolarisationshyperfeinfeldern $B_F^{cp,rel}$ (alle Werte sind in kG angegeben)

Schale	V	Cr	Nb	Mo
1s	-8	-10	-9	-11
2s	-105	-145	-32	-51
3s	+25	+60	+6	+7
4s	--	--	-128	-139
Summe	-88	-95	-163	-194

Insgesamt ergibt sich durchwegs ein deutlich größeres Corepolarisations-Hyperfeinfeld als bei der nicht-relativistischen Vorgehensweise von Kap. 7.2.2.1. Die Ergebnisse von Tab. 7.6 und 7.10 machen somit deutlich, daß sich relativistische Einflüsse bei der Berechnung der Knight-

Verschiebung von 4d-Übergangsmetallen bereits bemerkbar machen und bei 5d-Übergangsmetallen sicher nicht mehr zu vernachlässigen sind.

7.5 Weitere Anwendungsmöglichkeiten der entwickelten Formulierungen für die Knight-Verschiebung und die Spin-Gitterrelaxationsrate

Eine besonders vorteilhafte Eigenschaft der in den letzten Kapiteln entwickelten Formulierungen für die Spin-Gitterrelaxationsrate und die Knight-Verschiebung besteht darin, daß sie im Gegensatz zu den $\vec{k}$ -Raum-Formulierungen im Prinzip auf jede beliebige räumliche Struktur eines metallischen Systems anwendbar sind. Bislang wurden die abgeleiteten Formeln im Falle der Knight-Verschiebung nur für reine Metalle und im Falle der Spin-Gitterrelaxationsrate nur für statistisch ungeordnete Legierungen ausgewertet. Zur Zeit werden Programme entwickelt, die es ermöglichen sollen die Knight-Verschiebung in ungeordneten Legierungen, sowie deren Spin-Suszeptibilität auf der Grundlage einer nicht-relativistischen Beschreibung zu berechnen. Ebenfalls in der Entwicklung (in Zusammenarbeit mit Prof. Weinberger (TU Wien) und Dr. Winter (Kernforschungszentrum Karlsruhe)) befinden sich Programme, die die Berechnung der Knight-Verschiebung und der Spin-Gitterrelaxationsrate in ungeordneten Legierungen erlauben sollen, wobei der Einfluß einer chemischen Nahordnung um ein Zentralatom Berücksichtigung findet. Die dabei zu Grunde liegenden Vorstellungen sowie eine Reihe weiterer möglicher Anwendungsgebiete der abgeleiteten Formulierungen für die Spin-Gitterrelaxationsrate und die Knight-Verschiebung soll im folgenden diskutiert werden.

7.5.1 Knight-Verschiebung in statistisch ungeordneten Legierungen

Wie die Diskussion der Spin-Gitterrelaxationsrate von Ag in AgPd bzw. AgPt und von Cu in CuPd zeigte, rührt die negative Knight-Verschiebung der Edelmetalle auf der Edelmetall-armen Seite dieser Legierungssysteme nicht von einem negativen Corepolarisationsbeitrag her, sondern ist offensichtlich durch die starke Austausch-Korrelations-Verstärkung der lokalen Suszeptibilität des Wirtsmetalls Pd bzw. Pt bedingt (siehe Kap. 4.3). Dieser interatomare Mechanismus läßt sich natürlich auf der Grundlage der in Kap. 2. dargestellten 'traditionellen' Formulierungen für die Einzelbeiträge zur Knight-Verschiebung nicht beschreiben. Führt man eine Konfigurationsmittelung, z.B. im Rahmen der CPA-Näherung, durch, so lassen sich im Gegensatz dazu die in den Kap. 7.2.1 und 7.4 angegebenen Formulierungen für die Knight-Verschiebung auch auf statistisch ungeordnete Legierungen anwenden. Ohne die vollständige Ableitung anzugeben, sei hier nur das Ergebnis für den Fermikontaktbeitrag zur Knight-Verschiebung einer Komponente A eines Legierungssystems AB angeführt

$$K_F^A = 8\pi/3 \langle m_Z^A(0) \rangle_{0A} / |\vec{B}| \quad (7.58)$$

$$= 8\pi/3 (-\mu_B/\pi) (1/4\pi) \operatorname{Im} \int dE f(E) [R_0^A(r=0, E)]^2$$

$$\begin{aligned} & \{ [x_A \sum_L I_L^A(E) \sum_{j \neq 0} \langle T_{0L}^{0j} T_{L0}^{j0} \rangle_{0A, jA} \\ & \quad + I_0^A(E) \langle T_{00}^{00} T_{00}^{00} \rangle_{0A} - 2\tilde{I}_0^A(E) \langle T_{00}^{00} \rangle_{0A}] x_A \\ & + [x_B \sum_L I_L^B(E) \sum_{j \neq 0} \langle T_{0L}^{0j} T_{L0}^{j0} \rangle_{0A, jB}] x_B \\ & - [x_A \sum_L R_L^A(E) \sum_{j \neq 0} \langle T_{0L}^{0j} T_{L0}^{j0} \rangle_{0A, jB} \\ & \quad + R_0^A(E) \langle T_{00}^{00} T_{00}^{00} \rangle_{0A} - 2\tilde{R}_0^A(E) \langle T_{00}^{00} \rangle_{0A}] 2\mu_B \\ & - [x_B \sum_L R_L^B(E) \sum_{j \neq 0} \langle T_{0L}^{0j} T_{L0}^{j0} \rangle_{0A, jB}] 2\mu_B \} \\ \text{mit} \end{aligned}$$

$$R_L^A(E) = \int r^2 dr [R_L^A(r, E)]^2 \quad (7.59)$$

$$I_L^A(E) = \int r^2 dr [R_L^A(r, E)]^2 P(r) \gamma(r, E_F) \quad (7.60)$$

$$\tilde{R}_L^A(E) = \int r^2 dr R_L^A(r, E) \tilde{R}_L^A(r, E) \quad (7.61)$$

$$\tilde{I}_L^A(E) = \int r^2 dr R_L^A(r, E) \tilde{R}_L^A(r, E) P(r) \gamma(r, E_F) \quad (7.62)$$

wobei wieder die vereinfachende Annahme gemacht wurde, daß sich die Ortsabhängigkeit der induzierten Spinmagnetisierung $m_Z^a(\vec{r})$ ($a=A, B$) durch $\chi_S^a \gamma^a(\vec{r}, E_F) |\vec{B}|$ annähern läßt. Die Tilde $\sim$ bei der radialen Wellenfunktion $\tilde{R}_L^A(r, E)$ zeigt an, daß die irreguläre Lösung der radialen Schrödingergleichung zu verwenden ist (vgl. Gl. (5.112)). Eine Diskussion, wie die Konfigurationsmittelwerte in Gl. (7.58) im Rahmen der CPA-Näherung zu bestimmen sind, findet sich bei Staunton (1982) bzw. Durham et al.

(1980).

Aus der obigen Formulierung für die Knight-Verschiebung sieht man, daß die Knight-Verschiebung der Komponente A nicht nur durch deren lokale Eigenschaften, ausgedrückt durch die Größen $R_L^A(E)$, $I_L^A(E)$ und der lokalen Suszeptibilität χ_S^A , sondern auch durch die Eigenschaften der Komponente B, insbesondere durch deren lokale Suszeptibilität χ_S^B bestimmt wird. Damit wird deutlich, daß man mit der obigen Formulierung für die Knight-Verschiebung in der Lage sein sollte eine theoretische Untersuchung der Knight-Verschiebung in ungeordneten Legierungen zu durchzuführen.

7.5.2 NMR-Linienform und -breite in konzentrierten Legierungen

In ungeordneten Legierungen variieren die elektronischen Eigenschaften, wie z.B. die Zustandsdichte an der Fermikante, einer Komponente innerhalb eines mehr oder weniger großen Bereiches um einen gewissen Mittelwert. Während den Mittelwerten das Maximum eines NMR-Spektrums entspricht, wird die Breite des Spektrums u.a. von den Verteilungen um diese Mittelwerte bestimmt. Wie sich die mittlere Knight-Verschiebung, die dem Maximum eines NMR-Spektrums entspricht, aus den konfigurationsgemittelten Eigenschaften einer Legierung erhalten läßt, wurde oben beschrieben. In entsprechender Weise läßt sich auch der Einfluß der Verteilungen der elektronischen Eigenschaften, die letzten Endes von einer unterschiedlichen Umge-

bung der einzelnen Atome herrühren, auf die Linienbreite untersuchen. Dies kann geschehen, indem man die Konfigurationsmittelung in Gl. (7.58) dadurch einschränkt, daß man eine bestimmte atomare Konfiguration um ein herausgegriffenes Atom am Platz 0 vorgibt. Bestimmt man für eine große Zahl von unterschiedlichen Konfigurationen die Knight-Verschiebung und wichtet das Ergebnis mit den relativen Wahrscheinlichkeiten dieser Konfigurationen, so erhält man schließlich die theoretische Linienform bzw. -breite des NMR-Spektrums die durch eine Verteilung der Knight-Verschiebung bedingt ist.

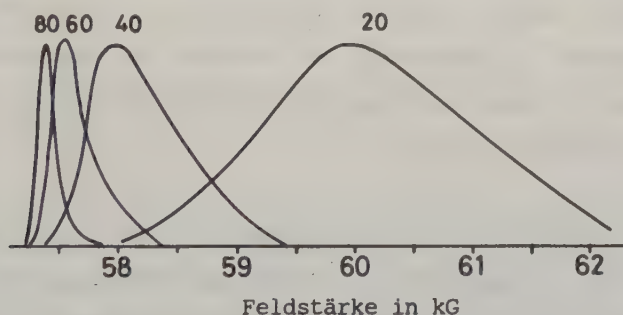


Abb. 7.9 Experimentelle Spin-Echo-Profile von ^{103}Rh in RhPd; $\nu_{\text{fest}} = 7,70 \text{ MHz}$. Die Ziffern über den Linien geben die Rh-Konzentration in at. % an. (Narath und Weaver 1971a)

Ein System, das in diesem Zusammenhang besonders interessant erscheint, ist das Legierungssystem RhPd. Zum einen ist die Rh-Linie nicht durch störende Quadrupolwechselwirkung beeinflusst und zum anderen findet man auf der

Pd-reichen Seite des Systems eine asymmetrische und extrem breite NMR-Linie (Narath und Weaver 1971a) (Abb. 7.9).

7.5.3 Einfluß der Umgebung eines Atoms auf dessen Spin-Gitterrelaxationsrate

Die sehr breite Linie von Rh in RhPd ermöglichte es Narath und Weaver (1971a), die Spin-Gitterrelaxationsrate an verschiedenen Positionen des NMR-Spektrums zu messen (üblicherweise wird $(T_1T)^{-1}$ am Maximum der Linie bestimmt). Dabei erhielten sie deutlich unterschiedliche Ergebnisse, je nachdem ob die Frequenz des Spektrometers auf das Maximum oder eine der Flanken der Linie eingestellt wurde (siehe Tab. 7.11).

Tab. 7.11 Spin-Gitterrelaxationsrate $(T_1T)^{-1}$ (in $(sK)^{-1}$) von ^{103}Rh in RhPd für die Positionen maximaler (m) und halber maximaler Spinechoamplitude auf der Hoch- (h) bzw. Nieder- (n) Feldseite des NMR-Spektrums.

n	m	h	at. % Pd
0,28±0,03	0,40±0,03	0,48±0,05	60
0,71±0,12	0,72±0,13	0,83±0,17	80

Die gefundene Abhängigkeit der Spin-Gitterrelaxationsrate von der Linienposition läßt sich aus der Konzentrationabhängigkeit der mittleren Knight-Verschiebung und Spin-Gitterrelaxationsrate wie folgt erklären. Nimmt die Pd-Konzentration zu, so werden die Rh-Atome in zunehmendem

Maße von Pd-Nachbarn umgeben. Als Folge davon fällt die Knight-Verschiebung von Rh ab etwa 40 at.% Pd sehr rasch ab (Abb. 7.10).

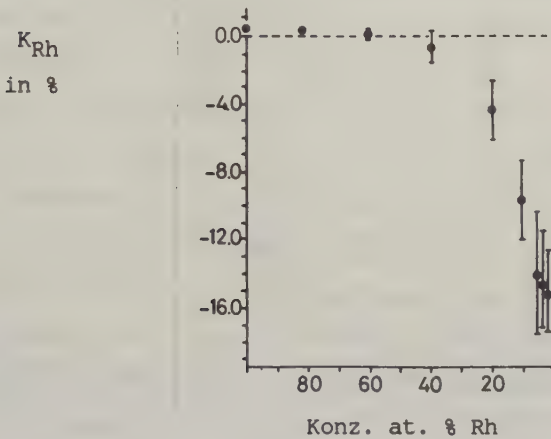


Abb. 7.10 Knight-Verschiebung von ^{103}Rh in RhPd (Narath und Weaver 1971a).

Delhalb ist zu erwarten, daß die Hochfeldseite des Rh-Spektrums, die einer kleineren Knight-Verschiebung als der des Maximums der Linie entspricht, vorwiegend von Rh-Kernen stammt, die von mehr Pd-Nachbarn umgeben sind, als es der Konzentration der Legierung entspricht. In umgekehrter Weise sollte dies auch für die Niederfeldseite des Spektrums gelten. Die gefundene Abhängigkeit von $(T_1T)^{-1}$ von der Linienposition ist in völliger Übereinstimmung mit diesen Überlegungen, da zum einen die Spin-Gitterrelaxationsrate mit zunehmendem Pd-Gehalt zunimmt (Abb. 7.11) und da zum anderen die Rate auf der Hochfeldseite immer höher ist als am Maximum bzw. der Niederfeldseite des Spektrums (Tab. 7.10).

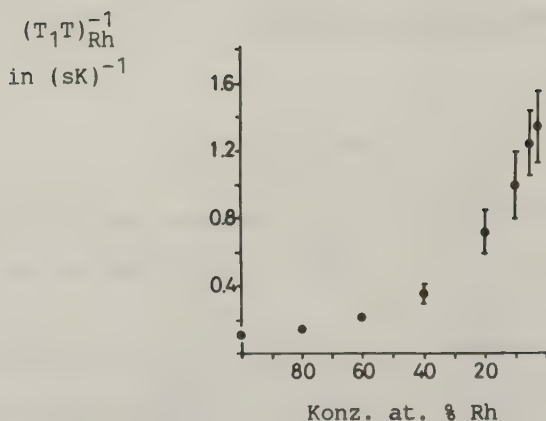


Abb. 7.11 Spin-Gitterrelaxationsrate $(T_1T)^{-1}$ von ^{103}Rh in RhPd (Narath und Weaver 1971a).

Eine Beschreibung dieses sehr interessanten Experimentes ist auf der Grundlage der Formulierung für die Spin-Gitterrelaxationsrate in Kap. 7.1.1 bzw. 7.3.1 möglich, indem man eine entsprechende konfigurationsgemittelte Greensche Funktion bzw. Streupfadoperator in Gl. (7.9) bzw. (7.39) einsetzt. Gibt man Konfigurationen mit unterschiedlicher 'lokaler' Konzentration um ein herausgegriffenes Zentralatom vor, so läßt sich auf diese Weise der Einfluß der Umgebung eines Atoms auf seine Spin-Gitterrelaxationsrate untersuchen. Die dafür notwendige Konfigurationsmittelung des Streupfadoperators läßt sich im Rahmen der CPA-Näherung entsprechend der Vorgehensweise von Kap. 5.4.4 durchführen.

7.5.4 NMR-Satelliten in verdünnten Legierungen

Ein weiteres Beispiel, bei dem sich der Einfluß der Umgebung eines Kernes auf dessen NMR-Parameter in sehr eindrucksvoller Weise bemerkbar macht, ist die NMR an verdünnten Legierungen. In einigen günstigen Fällen kann beobachtet werden, daß sich von der Hauptlinie des Wirtsmetalls einer verdünnten Legierung sich ein oder mehrere Satelliten abspalten. Erstmals wurde dies von Weisman und Knight (1968) an Pt-reichen PtMo-Legierungen festgestellt. Inoue und Sugawara (1978) konnten in ihrer systematischen Untersuchung von Pt-Legierungen bis zu drei Pt-Satelliten beobachten. Die einzelnen Satelliten, die bei diesen Spektren auftreten, rühren von Pt-Atomen her, die sich in den verschiedenen Atomschalen um das Verunreinigungsatom befinden. In der Regel stammt der Satellit, der am weitesten von der Hauptlinie des Wirtsmetalls entfernt liegt, von Atomen in der ersten Schale um das Verunreinigungsatom.

Natürlich sollte sich auch dieser Effekt mit Hilfe der entwickelten Formulierung für die Knight-Verschiebung untersuchen lassen. Wegen der hohen Kernladungszahl wird dabei für Pt allerdings eine nichtrelativistische Beschreibung nicht ausreichend sein. Man wird daher in diesem Falle zu der in Kap. 7.4 dargestellten etwas komplexeren, relativistischen Beschreibung übergehen müssen.

8 Zusammenfassung

An reinem Ti und an Cu in amorphem CuZr und CuTi wurden bei 4,2 K NMR-Untersuchungen durchgeführt. Die Bestimmung der NMR- und Quadrupolwechselwirkungsparameter aus den quadrupolar gestörten NMR-Spektren wurde durch die Simulation der Spektren erheblich erleichtert.

Wie bei den übrigen Elementen zu Beginn bzw. in der Mitte einer Übergangsmetallreihe, so zeigte sich auch bei Ti, daß die Knight-Verschiebung durch den VanVleck-Beitrag, K_{VV} , dominiert wird. Eine Abschätzung der Einzelbeiträge zur isotropen und axialen Knight-Verschiebung und ein Vergleich mit den experimentellen Resultaten machte deutlich, daß die von Clogston et al. (1964a) vorgeschlagene Näherungsformel für K_{VV} nur eine grobe Annäherung für den von diesen Autoren ebenfalls angegebenen exakten Ausdruck zu sein scheint. Da eine rechnerische Auswertung des sehr komplexen exakten Ausdrucks für K_{VV} bislang nicht durchgeführt wurde, war ein direkter Vergleich der Ergebnisse der Näherungs- und der exakten Formel für K_{VV} , der diese Schlußfolgerung aus den experimentellen Daten zu Ti bestätigen könnte, bisher nicht möglich. Durch die vorliegende Arbeit ist ein derartiger Vergleich nunmehr möglich geworden (siehe unten).

Bei der Diskussion der NMR-Messergebnisse von Cu in CuZr und CuTi zeigte sich, daß die Knight-Verschiebung von Cu in diesen beiden Legierungssystemen durch Nachbareinflüsse mitbestimmt wird, was auf der Grundlage der traditionellen Formulierungen für die einzelnen Beiträge

zur Knight-Verschiebung nicht zu verstehen war. Solche Nachbaratomeinflüsse zeigten sich in noch stärkerem Maße u.a. auch in den bereits früher untersuchten kristallinen Systemen AgPt (Ebert 1981) und CuRh (Abart 1982). Durch einen Vergleich der Spin-Gitterrelaxationsrate von Ag in AgPd und AgPt und der Knight-Verschiebung von Ag in AgPd und AgPt, konnte geschlossen werden, daß dieser inter-site Effekt durch die unterschiedliche Austausch-Korrelations-Verstärkung der lokalen Spinsuszeptibilität der Legierungspartner zustande kommt. Die dabei gemachte Annahme, daß die partielle Zustandsdichte an der Fermikante des Edelmetalls Cu bzw. Ag auch bei Zulegieren zu den stark Austausch-Korrelations-verstärkten Übergangsmetallen Pd und Pt deutlich unterhalb der des Wirtsmetalls bleibt, ließ sich durch die Ergebnisse eigener KKR-CPA-Rechnungen bestätigen.

Angeregt durch die erwähnten Schwierigkeiten bei der Interpretation experimenteller NMR-Daten, wurden auf der Grundlage der lokalen Näherung der Spindichtefunktionaltheorie (LSDA) und der Mehrfachstreuformulierung für die Greensche Funktion sehr vielseitig anwendbare Ausdrücke für die Spin-Gitterrelaxationsrate und die Knight-Verschiebung abgeleitet. Diese Ausdrücke lassen sich gleichermaßen auf reine Metalle, wie auch auf Legierungen anwenden und erlauben überdies den Einfluß einer chemischen Nahordnung auf die NMR-Parameter mit einzubeziehen.

Eine Berechnung der Spin-Gitterrelaxationsrate von Ag und Cu in AgPd bzw. CuPd sowie von Cu und Rh in CuRh führte zu einer sehr zufriedenstellenden Übereinstimmung

mit dem Experiment und zeigte gleichzeitig, daß relativistische Einflüsse auf die Spin-Gitterrelaxationsrate bereits bei relativ leichten Elementen zu Tage treten. Aus diesem Grunde wurden die Ausdrücke für die Spin-Gitterrelaxationsrate relativistisch verallgemeinert und mit Erfolg auf die Berechnung der Spin-Gitterrelaxationsrate von Ag und Pt in AgPt angewandt.

Unter Anwendung der entwickelten Formeln für die orbitalen und Spin-Beiträge zur Knight-Verschiebung war es zum erstenmal möglich, sämtliche Einzelbeiträge zur Knight-Verschiebung rechnerisch zu ermitteln. Die dabei für die Übergangsmetalle V, Cr, Nb und Mo erhaltenen Anteile der Knight-Verschiebung sind vollkommen im Einklang mit der Zerlegung der experimentellen Knight-Verschiebung mittels einer Jaccarino-Analyse bzw. dem Unterschied zwischen der experimentellen Knight-Verschiebung im normal- bzw. supraleitenden Zustand.

Die erstmalige Berechnung aller Beiträge zur Knight-Verschiebung ermöglichte es, die von Clogston et al. (1964a) entwickelten Vorstellungen über die orbitalen Beiträge zu überprüfen. Insbesondere bot sich dabei die Möglichkeit zu sehen, inwieweit sich die Aufspaltung von K_{VV} in ein Produkt von VanVleck-Suszeptibilität und Hyperfeinfeld rechtfertigen läßt. Die Ergebnisse der durchgeführten Rechnungen bestätigten im wesentlichen die Einschätzung der orbitalen Beiträge zur Knight-Verschiebung, die auf der Arbeit von Clogston und Mitarbeitern basiert und bei der Diskussion experimenteller NMR-Daten bislang immer zugrunde gelegt wurde. Gleichzeitig wurde jedoch deutlich, daß die Näherungsformel von Clogston et

al. sich nur zu einer Abschätzung der Größenordnung von K_{VV} eignet. Durch den Vergleich des exakten Wertes von K_{VV} mit dem aus der Näherungsformel gewonnenen, bestätigte sich somit die aus den experimentellen Daten für reines Ti gezogene Schlußfolgerung, daß der Näherungswert durchaus um 50 % vom exakten Wert abweichen kann.

Aus der guten Übereinstimmung der berechneten Spin-Gitterrelaxationsrate für die Komponenten binärer Legierungssysteme sowie der berechneten Knight-Verschiebung einiger Übergangsmetalle mit den entsprechenden experimentellen Daten kann man erwarten, daß die gefundenen Formulierungen ebenfalls eine Berechnung der Knight-Verschiebung für Legierungen erlauben werden. Insbesondere sollte sich dabei eine zutreffende Beschreibung der erwähnten inter-site Effekte ergeben. Der entsprechende Ausdruck für die Knight-Verschiebung einer Legierungskomponente, sowie dessen relativistische Verallgemeinerung wurden im Rahmen der CPA-Methode abgeleitet, aber noch nicht auf ein konkretes Legierungssystem angewandt.

Die entwickelten Formulierungen für die Spin-Gitterrelaxationsrate und die Knight-Verschiebung werden somit eine wesentlich detailliertere Diskussion der NMR-Daten binärer Legierungssysteme erlauben, als dies bislang möglich war. Besonders aufschlußreich wird dabei die durch die abgeleiteten Formulierungen ebenfalls ermöglichte Diskussion der Nahordnungseinflüsse auf die NMR-Parameter sein.

Anhang Praktische Aspekte einer KKR-CPA-Rechnung

Wie die recht komplexen Ausdrücke in Kap. 6 für den Streupfadoperator und andere Größen der KKR-CPA vermuten lassen, tauchen bei der Durchführung einer KKR-CPA-Rechnung eine ganze Reihe von numerischen Problemen auf, die letzten Endes dazu geführt haben, daß zwischen der Ableitung der KKR-CPA-Gleichungen (Soven 1970, Shiba 1971, Gyorffy 1972) und ihrer ersten Anwendungen (Stocks et al. 1978, Bansil 1978) rund sechs Jahre vergingen. In diesem Anhang soll kurz dargestellt werden, welche Probleme auftauchen und wie sie sich lösen lassen.

A.1 Konstruktion des Legierungspotentials

Die gebräuchlichste Methode zur Konstruktion eines Legierungspotentials bei einer nicht-ladungs-selbstkonsistenten KKR-CPA-Rechnung ist die sogenannte Mattheiss-Konstruktion (Mattheiss 1964). Bei diesem Verfahren, das ursprünglich für reine Metalle entwickelt wurde, wird das Kristallpotential $v^{kr}(\vec{r})$ zunächst in einen Coulomb- und Austausch-Korrelationsanteil, $v_{Coulb}^{kr}(\vec{r})$ bzw. $v_{xc}^{kr}(\vec{r})$, aufgeteilt

$$v^{kr}(\vec{r}) = v_{Coulb}^{kr}(\vec{r}) + v_{xc}^{kr}(\vec{r}) \quad (A.1)$$

wobei der Austausch-Korrelationsanteil in lokaler Näherung behandelt wird

$$v_{xc}^{kr}(\vec{r}) = v_{xc}^{kr}(n^{kr}(\vec{r})) \quad (A.2)$$

d.h. nur von der lokalen Elektronendichte $n^{kr}(\vec{r})$ im Kristall abhängen soll.

Um nun $v_{Coulb}^{kr}(\vec{r})$ und $n^{kr}(\vec{r})$ innerhalb einer herausgegriffenen Wigner-Seitzzelle (Index 0) zu erhalten, überlagert man atomare Coulombpotentiale $v_{Coulb}^{at}(\vec{r})$ und Ladungsverteilungen $n^{at}(\vec{r})$ die man sich auf jedem Gitterplatz zentriert denkt.

$$v_{Coulb}^{kr}(\vec{r}) = v_{Coulb}^{at}(\vec{r}) + P_0 \left[\sum_{n \neq 0} v_{Coulb}^{at}(\vec{r} - \vec{R}_n) \right] \quad (A.3)$$

$$n^{kr}(\vec{r}) = n^{at}(\vec{r}) + P_0 \left[\sum_{n \neq 0} n^{at}(\vec{r} - \vec{R}_n) \right] \quad (A.4)$$

Zur Konstruktion des Muffintinpotentials werden dabei nur die kugelsymmetrischen Anteile bei dieser Überlagerung mitgenommen (ausgedrückt durch $P_0[\dots]$), wobei in der Regel etwa 8 Nachbarschalen berücksichtigt werden. Das konstante Potential im Zwischengitterbereich bestimmt man üblicher Weise durch eine Mittelung des Potentials zwischen der Muffintin- und der Wigner-Seitz-Kugel.

Bei nicht-ladungs-selbstkonsistenten Bandstrukturrechnungen zu reinen Metallen hat es sich herausgestellt (Koelling 1981), daß die Verwendung des Slater-Austauschpotentials in Gl. (A.2) zu einem Gesamtpotential führt, das dem selbstkonsistenten Potential bei Verwendung von Austausch-Korrelations-Potentialen, wie dem von Hedin und Lundqvist (1971) (siehe Kap. 5.1) recht nahe kommt. Aus diesem Grunde verwendet man auch bei Legierungen an dieser Stelle das Slater-Austauschpotential, obwohl es

bei einer selbstkonsistenten Bandstrukturechnung für reine Metalle (Koelling 1981) und auch für Legierungen (Winter und Stocks 1983) nicht zu der selben guten Übereinstimmung mit dem Experiment führt, wie z.B. das Austausch-Korrelation-Potential von Hedin und Lundqvist (1971).

A.2 Brillouinzonenintegration

Neben einer effizienten Berechnung der KKR-Strukturkonstanten (siehe unten), ist die zuverlässige Auswertung der Brillouinzonen(BZ)-Integrale von Kap. 6 die wohl schwierigste Aufgabe bei einer KKR-CPA-Rechnung.

Wesentlich genauer als die Anwendung von Monte-Carlo-Verfahren (Akai 1982) zu Ausführung dieser Volumenintegrale ist es sie durch eine Summation über Linienintegrale längs mehrerer verschiedener Richtungen $\vec{e}_i$ zu ersetzen:

$$\begin{aligned} S &= v_{BZ}^{-1} \int d^3k \, s(\vec{k}) \\ &= \sum_i w_i \int dk \, \omega(k) \, s(k\vec{e}_i) \end{aligned} \quad (A.5)$$

wobei $\omega(k)$ eine radiale Gewichtsfunktion ist und w_i die Richtung $\vec{e}_i$ gewichtet. Obwohl der Integrand $T_{LL}(\vec{k}, E) = (M(\vec{k}, E))_{LL}^{-1}$ zur Berechnung von $T_{LL}^{00, CPA}$ in Gl. (5.106) bei festem E sehr stark strukturiert ist, stellt sich heraus, daß die entsprechenden Linienintegrale über $T_{LL}(\vec{k}, E)$ in Gl. (A.5) nur wenig von $\vec{e}_i$ abhängen. Damit ist sichergestellt, daß die Summation über die Linienintegrale in Gl.

(A.5) eine gute Näherung für das Volumenintegral über die Brillouinzone ist.

Eine Möglichkeit die Gewichtsfunktionen w_i und $\omega(k)$ festzulegen ist es die Brillouinzone in einzelne viereckige Prismen, mit der Spitze beim Γ -Punkt, aufzuteilen und längst der Achsen dieser Prismen zu integrieren (Temmerman et al. (1978)). Die Gewichtung w_i aller Richtungen ist dann gleich und die Gewichtsfunktion $\omega(k)$ ist gleich der Schnittfläche der Ebene die parallel zur Basisfläche des Prismas das Prisma bei k schneidet. Wesentlich gebräuchlicher und einfacher in der Durchführung ist jedoch die von Bansil (1975) vorgeschlagene Methode der speziellen Richtungen. Bei dieser Methode wird ein Satz von Richtungen verwendet, der so gewählt wurde, daß die Summe über die Linienintegrale genau den Beitrag zum Volumenintegral ergibt, der von einer vorgegebenen Anzahl von Termen des Integranden stammt, der in eine Reihe von Gitterharmonischen entwickelt wurde. Unter der Vorgabe, daß alle w_i 's gleich sein sollen, wurde von Bansil für kubische Systeme eine Reihe von Sätzen von Richtungen bestimmt, wobei die Gewichtsfunktion $\omega(k)$ gleich k^2 gesetzt wurde. Die Methode der speziellen Richtungen wurde später von Fehlner und Vosko (1976) weiter verbessert, wobei nun auch die Gewichtsfunktionen für die einzelnen Richtungen unterschiedlich sind.

In den entwickelten Programmen wurde der von Fehlner und Vosko angegebene Satz von 21 Richtungen verwendet, der in der Regel eine ausreichende Konvergenz der Summation in Gl. (A.5) sicherstellt (siehe dazu Stocks et al.

1979).

A.3 KKR-Strukturkonstanten

Die Grundvoraussetzung zur Durchführung einer KKR-CPA-Rechnung ist eine effiziente Bestimmung der KKR-Strukturkonstanten. Dies ist verständlich, da bei einer Brillouinenzonintegration zur Berechnung des Streupfadoperators die KKR-Matrix mehrere hundertmal aufgestellt und invertiert werden muß. Geht man über die ATA-Näherung hinaus, so ist für jede Iteration der CPA-Gleichung dieses BZ-Integral auszuwerten (in der Regel sind dies 3-8 Iterationen pro Energiepunkt).

Erstmals wurden von Williams et al. (1972) und später auch von Segall und Watson Yang (1980) effiziente Verfahren zur Parametrisierung der KKR-Strukturkonstanten entwickelt. Eine Vorgehensweise, die in Verbindung mit der oben beschriebenen BZ-Integrationsmethode eine sehr elegante und genaue Möglichkeit bietet, die Strukturkonstanten zu berechnen, wurde von Stocks et al. (1979) beschrieben und in den entwickelten Programmen verwendet.

Ausgangspunkt dabei ist die Darstellung des potentialunabhängigen Anteils $A_{LL'}(k, E)$ der KKR-Matrix durch die Strukturkonstanten $D_{LL'}(\vec{k}, E)$ (Kohn und Rostoker 1954)

$$\begin{aligned} A_{LL'}(\vec{k}, E) &= G_{LL'}(\vec{k}, E) - i\kappa \delta_{LL'} \\ &= 4\pi \sum_{L''} C_{LL'L''} D_{LL'}(\vec{k}, E) \end{aligned} \quad (A.6)$$

wobei die Gauntfaktoren $C_{LL'L''}$ wie folgt definiert sind

$$C_{LL'L''} = \iint Y_L(\theta, \phi) Y_{L'}(\theta, \phi) Y_{L''}(\theta, \phi) \sin\theta \, d\theta \, d\phi \quad (A.7)$$

Durch Anwendung der Ewaldmethode lassen sich die $D_L(\vec{k}, E)$ in drei Terme aufspalten (Ham und Segall 1961)

$$D_L(\vec{k}, E) = D_L^1(\vec{k}, E) + D_L^2(\vec{k}, E) + \delta_{L,00} D_L^3(E) \quad (A.8)$$

wobei sich der erste Term durch eine Summe über reziproke Gittervektoren $\vec{k}_n$ und der zweite durch eine Summe über die Gitterpunkte $\vec{R}_m$ des direkten Gitters (ohne den Punkt $\vec{R}_m=0$) darstellen läßt. Der dritte Term tritt nur für den Fall $L=(0,0)$ auf.

$$D_L^1(\vec{k}, E) = \frac{-4\pi}{v_{ws} E^{1/2}} \sum_n \frac{k_n^1 \exp((E - k_n^2)/\eta)}{k_n^2 - E} Y_L(\hat{k}_n) \quad (A.9)$$

$$D_L^2(\vec{k}, E) = \frac{(-2)^{1+1}}{\pi^{1/2} E^{1/2}} \sum_{m \neq 0} i^1 \exp(i\vec{k}\vec{R}_m) R_m^1 Y_L(\hat{R}_m) F(E, R_m) \quad (A.10)$$

$$D_L^3(E) = -\frac{E^{1/2}}{2\pi} \sum_{j=0} \left(\frac{E}{\eta}\right)^j (j!(2j-1))^{-1} \quad (A.11)$$

$$F(E, R_m) = \int_{1/2\eta}^{\infty} dx \, x^{21} \exp(-(xR_m)^2 + E/4x^2) \quad (A.12)$$

$$\text{mit } \vec{k}_n = \vec{k} + \vec{K}_n$$

Der Ewaldparameter η in den obigen Termen stellt sicher daß die Summen über n und m schnell konvergieren. Setzt man ihn z.B. auf 0,3, so kann man die Summation in Gl. (A.9) und in Gl. (A.10) auf jeweils 15 bzw. 21 Gitterpunkte beschränken.

Trotz einiger Möglichkeiten die obigen Terme bei kubischer Krystalsymmetrie in eine etwas handlichere Form zu bringen (Davis 1971), wäre es natürlich unsinnig, die obigen Formeln in einem KKR-CPA-Programm zur Berechnung der Strukturkonstanten zu verwenden. Statt dessen nutzt man die Tatsache aus, daß die Strukturkonstanten bei den oben beschriebenen Intergrationsverfahren nur für $\vec{k}$ -Vektoren längs spezieller Richtungen benötigt werden. Da die Strukturkonstanten damit nur von zwei Parametern abhängen (der Energie und dem Betrag von $\vec{k}$), lassen sie sich in einfacher Weise durch eine Polynomentwicklung annähern. Die beiden Terme D_L^2 und D_L^3 variieren nur langsam mit der Energie E bzw. dem Vektor $\vec{k}$. Da für sie nur ein Pol bei $E=0$ auftritt, bereitet es keine Schwierigkeiten sie durch Polynome zu approximieren. Beim Term $D_L^1(k, E)$ treten dagegen immer dann Singularitäten auf, wenn $E=k_n^2$, d.h. bei den Eigenwerten für freie Elektronen. Durch eine Abspaltung der Terme

$$D_L^{1,s}(\vec{k}, E) = \frac{-4\pi}{v_{ws} E^{1/2}} \sum_{n_s} \frac{k_n^1 y_L(\hat{k}_n)}{k_n^2 - E} \quad (A.13)$$

in der Summation von Gl. (A.9), die in dem relevanten Energiebereich (-0,1 bis 1 Ry) eine starke Variation mit der Energie bzw. mit $\vec{k}$ besitzen (etwa 4-7 reziproke Gittervektoren, gekennzeichnet durch den Index n_s), läßt sich jedoch auch die verbleibende Summe

$$D_L^{1,r}(\vec{k}, E) = \frac{-4\pi}{v_{ws} E^{1/2}} \sum_{n \neq n_s} \frac{k_n^1 \exp((E - k_n^2)/\eta)}{k_n^2 - E} Y_L(\hat{k}_n) \quad (A.14)$$

$$+ \frac{-4\pi}{v_{ws} E^{1/2}} \sum_{n_s} \frac{k_n^1 [\exp((E - k_n^2)/\eta) - 1]}{k_n^2 - E} Y_L(\hat{k}_n)$$

mit ausreichender Genauigkeit durch Polynome approximieren. Der 'gutartige' Anteil $D_L^r(\vec{k}, E)$ von $D_L(\vec{k}, E)$ setzt sich damit wie folgt zusammen

$$D_L^r(\vec{k}, E) = D_L^{1,r}(\vec{k}, E) + D_L^2(\vec{k}, E) + \delta_{L,00} D_L^3(E) \quad (A.15)$$

Spaltet man davon noch den gemeinsamen Faktor $E^{-1/2}$ dieser Terme ab, so hat man damit auch die Singularität bei $E=0$ beseitigt. Bei Verwendung von Tschebyschewpolynomen vom Grad 4 in E bzw. 7 in k läßt sich damit schließlich eine sehr genaue Parametrisierung des regulären Anteils der Strukturkonstanten erhalten.

Berücksichtigt man, daß bei den oben beschriebenen BZ-Integrationsverfahren $\vec{k}$ immer längs bestimmter Richtungen $\vec{e}_i$ liegt, so kann man auch den singulären Anteil $D_L^{1,s}(\vec{k}, E)$ von $D_L(\vec{k}, E)$ weiter vereinfachen. Stellt man $\vec{k}$ durch $\vec{k} = k\vec{e}_i$ dar, so kann man den Zähler von Gl. (A.13) durch ein Polynom vom Grade 1 in k ausdrücken

$$k_n^1 Y_L(\hat{k}_n) = \sum_{j=0 \dots 1} a_{Lnj} k^j \quad (A.16)$$

wobei sich die Koeffizienten a_{Lnj} analytisch durch die Komponenten von $\vec{e}_i$ und $\vec{k}_n$ ausdrücken lassen. Auf diese Weise hat man die Berechnung der Kugelflächenfunktionen auf wenige Multiplikationen zurückgeführt.

Insgesamt hat man durch die oben beschriebene Parametrisierung erreicht, daß die sehr aufwendige Berechnung der Strukturkonstanten nur einmal zur Bestimmung der Fitparameter für ihren regulären Anteil durchgeführt werden muß. Dies verringert beim Aufstellen der KKR-Matrix den zeitlichen Aufwand um Größenordnungen und macht damit letzten Endes die Durchführung einer KKR-CPA-Rechnung sinnvoll.

A.4 Iteration der CPA-Gleichungen

Das gekoppelte Gleichungssystem für den CPA-Streupfadoperator $T^{00, CPA}$ und die CPA-T-Matrix t^{CPA} läßt sich nur auf numerische Wege durch Iterationsverfahren lösen. Zweckmäßiger Weise formt man dazu Gl. (5.119) in die äquivalente Gleichung

$$(t^{CPA})^{-1} = x_A(t^A)^{-1} + x_B(t^B)^{-1} \quad (A.17)$$

$$+ [(t^{CPA})^{-1} - (t^A)^{-1}] T^{00, CPA} [(t^{CPA})^{-1} - (t^B)^{-1}]$$

um. Da in der nichtrelativistischen Formulierung der KKR-CPA t^{CPA} und T^{CPA} für $l_{\max}=2$ bei kubischer Symmetrie diagonal in L sind, kann man die Gleichung (A.17) als Vektorgleichung mit vierkomponentigen Vektoren auffassen. Die einzelnen Komponenten dieser Vektoren entsprechen den Darstellungen a_{1g} , t_{1u} , t_{2g} und e_g der kubischen Gruppe O_h (siehe Abb. 5.2).

Zur Lösung von Gl. (A.17) geht man von einem vernünftigen Schätzwert t_n für t^{CPA} aus, den man entweder

durch den ATA-Wert t^{ATA} oder einer Extrapolation von Lösungen benachbarter Energiepunkte erhalten hat. Ausgehend von diesem Näherungswert t_n läßt sich mittels des Newton-Raphson-Algorithmus (Scarborough 1966), einer Verallgemeinerung des Newton-Algorithmus für vektorwertige Funktionen, ein verbesserter Wert

$$t_{n+1} = t_n + \Delta t \quad (\text{A.18})$$

finden, der in erster Näherung in Δt die CPA-Gleichung (A.17) erfüllen soll. Für die Korrektur Δt führt diese Forderung auf die folgende Bestimmungsgleichung

$$(\text{A.20})$$

$$\begin{aligned} & [-1 - T_{\lambda,n}^{00} \{ (t_{\lambda,n})^{-1} - (t_{\lambda}^B)^{-1} \} - \{ (t_{\lambda,n})^{-1} - (t_{\lambda}^A)^{-1} \} T_{\lambda,n}^{00}] \Delta t_{\lambda}^{-1} \\ & - \sum_{\lambda'} [(t_{\lambda,n})^{-1} - (t_{\lambda}^A)^{-1}] \{ \frac{\delta T_{\lambda}}{\delta t_{\lambda'}^{-1}} \}_n [(t_{\lambda,n})^{-1} - (t_{\lambda}^B)^{-1}] \Delta t_{\lambda}^{-1} \\ & = - (t_{\lambda,n})^{-1} + x_A (t_{\lambda}^A)^{-1} + x_B (t_{\lambda}^B)^{-1} \\ & \quad + [(t_{\lambda,n})^{-1} - (t_{\lambda}^A)^{-1}] T_{\lambda,n}^{00} [(t_{\lambda,n})^{-1} - (t_{\lambda}^B)^{-1}] \end{aligned}$$

(Der Zusatz CPA bei $t_{\lambda,n}^{\text{CPA}}$ und $T_{\lambda,n}^{\text{CPA}}$ wurde weggelassen). In der Regel ist es völlig ausreichend nur die diagonalen Elemente der Funktionalableitung $\delta T_{\lambda} / \delta t_{\lambda}^{-1}$ zu berücksichtigen, die durch

$$\frac{\delta T_{\lambda}}{\delta t_{\lambda}^{-1}} = - v_{\text{BZ}}^{-1} \int d^3k T_{\lambda\lambda}(\vec{k}) T_{\lambda\lambda}(\vec{k}) \quad (\text{A.19})$$

gegeben sind. Gl. (A.18) wird nun solange iteriert, bis $\Delta t_{\lambda} / t_{\lambda}$ kleiner als $10^{-5} - 10^{-8}$ ist. Im allgemeinen ist

dies nach 3-8 Iterationen erreicht.

Bei der relativistischen Formulierung der KKR-CPA wird die Lösung der zu Gl. (A.17) analogen Gleichung dadurch erschwert, daß $T^{00,CPA}$ und t^{CPA} selbst in der γ -Darstellung nicht mehr diagonal sind, da zwischen den den Komponenten $r_8^+(d_{3/2})$ und $r_8^+(d_{5/2})$ ein Kreuzterm auftritt. Für $l_{\max}=3$ tritt sogar ein Kreuzterm zwischen verschiedenen Drehimpuls-Komponenten (p und f) auf (Weinberger und Gonis 1985). Dennoch lassen sich für die sechs verschiedenen Komponenten von $T^{00,CPA}$ und t^{CPA} (bei $l_{\max}=2$) noch zu Gl. (A.20) völlig entsprechende Bestimmungsgleichungen angeben (Staunton et al. 1980).

A.5 Verwendung komplexer Energien

Bei der Durchführung der relativistischen KKR-CPA-Rechnungen zu AgPt und AgAu war es für einige Konzentrationen nicht möglich die CPA-Gleichungen für alle Energien im Bereich des Leitungsbandes zu lösen. Bei Verwendung von komplexen Energien wird der Integrand des BZ-Integrals für den Streupfadoperator entsprechend dem Imaginäranteil der komplexen Energie verbreitert, wodurch eventuell auftretende Oszillationen im CPA-Iterationszyklus unterdrückt werden. Durch Hinzufügen eines Imaginäranteils von 0,005-0,01 Ry zur Energie war es daher möglich auch in den Fällen die CPA-Gleichungen zu lösen, bei denen für reelle Energien der Iterationszyklus nicht konvergierte.

Der Streupfadoperator $T^{ii,CPA}(E)$ für reelle Energien läßt sich durch analytische Fortsetzung aus dem Streupfadoperator $T^{ii,CPA}(z)$ für komplexe Energien ($z=E+i\epsilon$) erhalten

$$\operatorname{Re} T^{ii,CPA}(E) = \operatorname{Re} T^{ii,CPA}(z) - \epsilon \frac{\partial}{\partial \epsilon} \operatorname{Re} T^{ii,CPA}(z) \quad (A.21)$$

$$\operatorname{Im} T^{ii,CPA}(E) = \operatorname{Im} T^{ii,CPA}(z) - \epsilon \frac{\partial}{\partial \epsilon} \operatorname{Im} T^{ii,CPA}(z) \quad (A.22)$$

Die partiellen Ableitungen in Gl. (A.21) und (A.22) lassen sich mittels der Cauchy-Riemann-Bedingungen wie folgt ausdrücken

$$\frac{\partial}{\partial E} \operatorname{Re} T^{ii,CPA}(E) = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \operatorname{Im} T^{ii,CPA}(z) \quad (A.23)$$

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon} \operatorname{Im} T^{ii,CPA}(E) = - \frac{\partial}{\partial E} \operatorname{Im} T^{ii,CPA}(z) \quad (A.24)$$

Berechnet man daher $T^{ii,CPA}(z)$ für Energien mit einem konstanten Imaginäranteil ϵ , so lassen sich die in Gl. (A.21) und (A.22) benötigten partiellen Ableitungen über die Relationen in (A.23) und (A.24) aus den partiellen Ableitungen von $T^{ii,CPA}(z)$ nach E erhalten.

Literaturverzeichnis

Abart J 1982

Dissertation, Universität München

Abart J, Socher W und Voitländer J 1982

Z. Naturforsch. a37 1030

Abart J, Palangie E, Socher W und Voitländer J 1983

J. Chem. Phys. 78 5468

Akai H 1982

J. Phys. Soc. Japan 51 468

Aliaga Guerra D 1980

Dissertaion, Universität Straßburg

Anderson A G und Redfield 1959

Phys. Rev. 116 583

Andrew E R, Hinshaw W S und Riffen R S 1973

Phys. Lett. 46A 57

Asada T, Terakura K und Jarlborg T 1981

J. Phys. F 11 1847

Asada T und Terakura K 1982

J. Phys. F 12 1387

Asada T und Terakura K 1983

J. Phys. F 13 799

Banhart J 1985

Diplomarbeit, Universität München

Bansil A 1975

Solid State Commun. 16 885

Bansil A, Schwartz L und Ehrenreich H 1975

Phys. Rev. B12 283

Bansil A 1978

Bull. Am. Phys. Soc. 23 216

Barnes R G 1970

in 'Magnetic Resonance'

Her.: Coogan C K, Ham N S, Stuart S N, Pilbrow J R und

Wilson, G V H

Plenum Press, New York, 63

von Barth U und Hedin L 1972

J. Phys. C 5 1629

Beaglehole D und Erlbach E 1972

Phys. Rev. B4 1209

Beeby J L 1967

Proc. Roy. Soc. A302 113

Beltrán-López V und Jiménez M 1982

J. Magn. Reson. **48** 302

Benkowitsch J und Winter H 1983

J. Phys. F **13** 991

Benkowitsch J und Winter H 1985

Physica Scripta **31** 222

Bloembergen N und Rowland T J 1953

Acta metallurgica **1** 731

Bray P J 1979

private Mitteilung

Breit G 1930

Phys. Rev. **35** 1447

Campagna M, Wertheim G K und Baer Y, 1979

in 'Photoemission in Solid' Vol. II

Her.: Ley L und Cardona M

Springer, Berlin, 217

Carter G C, Bennett L H und Kahan D J 1977

Prog. Mater. Sci. **20** 153

Chanappa K H und Pendlebury J M 1965

Proc. Roy. Soc. (London) **86** 1145

Clogston A M, Jaccarino V und Yafet Y 1964a

Phys. Rev. A134 650

Clogston A M, Gossard A C, Jaccarino V und Yafet Y 1964b

Rev. Mod. Phys. 36 170

Cohen M H und Reif F 1957

Solid State Phys. 5 321

Coleridge P T and Templeton I M 1982

Phys. Rev. B25 7818

Collings E W und Ho J C 1971

Phys. Rev. B4 349

Daniel E und Friedel J 1963

J. Phys. Chem. Solids 24 1601

Das T P und Sondheimer E H 1960

Phil. Mag. 5 529

Davis H L 1971

in 'Computational Methods in Band Theory'

Her.: Marcus P W, Janak J F und Williams A R

Plenum Press, NewYork, 183

Descleaux J P, Mayers D F und O'Brien F 1971

J. Phys. B 4 631

van Deursen A P J, Devillers M A C und de Vroomen A R
1981

Physica 108B 815

Dose V 1985

in 'Proceedings of the 4th Int. Conf. on Rapidly
Quenched Metals', Würzburg, Vol. I

Her.: Steeb S und Warlimont H

Elsevier, NewYork, 963

Durand J 1981

in 'Application of nuclear techniques to the studies
of amorphous metals'

Her.: Gonser U

International Atomic Energy Agency, Wien, 143

Durham P J, Ghaleb D, Gyorffy B L, Hague C F,

Mariot J-M, Stocks G M und Temmerman W M 1979

J. Phys. F 9 1719

Durham P J, Gyorffy B L und Pindor A J 1980

J. Phys. F 10 661

Ebert H 1981

Diplomarbeit, Universität München

Ebert H, Abart J und Voithländer J 1983a

J. Chem. Phys. 79 4719

Ebert H, Abart J und Voitländer J 1983b

J. Less. Comm. Metals 91 89

Ebert H, Abart J und Voitländer J 1984a

J. Phys. F 14 749

Ebert H, Winter H und Voitländer J 1984b

J. Phys. F 14 2433

Ebert H, Socher W und Voitländer J 1984c

Conference on Rapidly Quenched Metals RQ5, Würzburg

Ebert H, Weinberger P und Voitländer J 1985a

Phys. Rev. B31 7557

Ebert H, Weinberger P und Voitländer J 1985b

5th general conference of the condensed matter division
of the EPS, 18-22 March 1985, Berlin

Z. Phys. B zur Veröffentlichung eingereicht

Ebert H, Weinberger P und Voitländer J 1985c

Phys. Rev. B31 7566

Ebert H, Abart J und Voitländer J 1986a

J. Phys. F zur Veröffentlichung angenommen

Ebert H, Abart J und Voitländer J 1986b

Z. Phys. Chem. zur Veröffentlichung angenommen

Ebert H, Winter H und Voitländer J 1986c

J. Phys. F zur Veröffentlichung angenommen

Eckardt H, Fritsche L and Noffke J 1984

J. Phys. F 14 97

Economou E N 1983

'Green's Function in Quantum Physics'

Springer Verlag, Berlin

Eifert H-J 1983

Dissertation, Technische Hochschule, Darmstadt

Ehrenreich H und Schwartz L M 1976

Solid State Phys. 31 176

Fairlie R H, Temmerman W M und Gyorffy B L 1982

J. Phys. F 12 1641

Falch S, Rainer-Harbach G, Schmückle F und Steeb S 1981

Z. Naturforsch. 36a 937

Faulkner J S und Stocks G M 1980

Phys. Rev., B21 3222

Faulkner J S 1982

Prog. Mater. Sci. 27 1

Fehlner W H und Vosko S H 1976

Can. J. Phys. 54 2159

Fermi E 1930

Z.Phys. 60 320

Froidevaux C und Weger M 1964

Phys. Rev. Letters 12 123

Gelatt jr. C D und Ehrenreich H 1974

Phys. Rev. B10 398

Gerbeth G und Mrosan E 1984

Proceedings of the 14th Annual International Symposium on
Electronic Structure of Metals and Alloys

Her.: Ziesche P

TU Dresden

Gonis A, Stocks G M, Butler W H und Winter H 1984

Phys. Rev. B29 555

Gonis A 1984

Proceedings of the Conference on high temperature alloys:
theory and design

Her.: Stiegler J O

Metallurgical Society of the AIME, NewYork, 207

Gunnarsson O 1976

J. Phys. F 6 587

Gyorffy B L und Stott M J 1971

Solid State Commun. 9 613

Gyorffy B L 1972

Phys. Rev. B5 2382

Gyorffy B L und Stocks G M 1974

J. Physique Coll. 35 C4 75

Gyorffy B L und Stocks G M 1979

in 'Electrons in disordered Metals and at Metallic
Surfaces'

Her.: Phariseau P, Gyorffy B L und Scheire L

Plenum Press, NewYork, 89

Ham F S und Segall 1961

Phys. Rev. 124 1786

Hebborn J E 1962

Proc. Phys. Soc. 80 1237

Hebborn J E und Stephen M J 1962

Proc. Phys. Soc. 80 991

Hechtfisher D 1976

Z. Phys. B23 255

Hedin L und Lundqvist B I 1971

J. Phys. C 4 2064

Herberg H und Voitländer J 1980

Phys. Rev. B22 5043

Herberg H 1979

Dissertation, Universität München

Herman F und Skillman S 1963

'Atomic Structure Calculation'

Prentice Hall, Englewood Cliffs

Hioki T, Kontani und M Masada Y 1975

J. Phys. Soc. Japan 39 958

Hohenberg P und Kohn W 1964

Phys. Rev. 136B 864

Hüfner S, Wertheim G K und Wernick J H 1975

Solid State Commun. 17 1585

Inoue N und Sugawara T 1978

J. phys. Soc. Japan 44 440

Ishii H, Miyahara T, Hanyu T und Yamaguchi S 1984

J. Phys. Soc. Japan 53 2151

Jaccarino V 1967

Proc. Inter. School Physics 'Enrico Fermi'

Theory of Magnetism in Transition Metals

Her.: Marshall W

Academic Press, NewYork, 335

Janak J F 1977

Phys. Rev. B16 255

Jepsen O und Andersen O K 1971

Solid State Commun. **9** 1763

John W, Nemoshkalenko V V und Antonov V N 1983

Proceedings of the 13th Annual International Symposium on
Electronic Structure of Metals and Alloys,

Her.: Ziesche P

TU Dresden, 236

Klement W 1962

Disseration, California Institute of Technology Pasadena

Knight W D 1949

Phys. Rev. **76** 1259

Knight W D 1956

Solid State Phys. **2** 93

Kobayashi S, Asayama K und Itoh J 1963

J. Phys. Soc. Japan **18** 1735

Koelling D D 1981

Rep. Prog. Phys. **44** 139

Kohn W und Rostoker N 1954

Phys. Rev. **94** 1111

Korringa J 1947

Physica **13** 392

Korringa J 1950

Physica 16 601

Korringa J 1958

J. Phys. Chem. Solids 7 252

Krieger R und Voitländer J 1980

Z. Phys. B40 39

Kubo R und Obata Y 1956

J. Phys. Soc. Japan 11 547

Lehmann G und Taut M 1972

Status Solidi B54 469

Lloyd P und Smith P V 1972

Adv. Phys. 21 69

Loucks T L 1965

Phys. Rev. A139 1333

Loucks T L 1967

'Augmented Plane Wave Method'

Benjamin, NewYork

MacDonald A H 1978

Dissertation, Universität Toronto

MacDonald A H, Daams J M, Vosko S H und Koelling D D 1981

Phys. Rev. B23 6377

- MacDonald A H, Daams J M, Vosko S H und Koelling D D 1982
Phys. Rev. B25 713
- MacLaughlin D E 1976
Solid State Phys. 31 1
- Mahanti S D, Tterlikkis L und Das T P 1970
in 'Magnetic Resonance'
Her.: Coogan C K, Ham N S, Stuart S N, Pilbrow J R und
Wilson G V H
Plenum Press, New York, 91
- van der Marel G, Sawatzky G A und Julianus J A 1984
J. Phys. F 14 281
- Mattheiss L M 1964
Phys. Rev. A133 1399
- McAlister A J, Stern E A und McGroddy J C 1965
Phys. Rev. A140 2105
- McLachlan A D, Liesegang J, Leckey R C G und Jenkin J G
1974
J. Phys. F A4 L253
- von Meerwall E D 1977
Comp. Phys. Commun. 13 107
- Mehring M und Raber H 1973
Solid State Commun. 13 1637

Messiah A 1962

'Quantum Mechanics', Vol. II

North Holland, Amsterdam

Mizoguchi T, Gubler U, Oelhafen P,

Güntherodt H-J, Akutsu N und Watanabe N 1981

in 'Proceedings of the 4th Int. Conf. on Rapidly

Quenched Metals', Sendai, Vol. 2

Her.: Masumoto T und Suzuki K

Japan. Inst. Met., Sendai, 1307

Mizutani U, Akutsu N und Mizoguchi T 1983

J. Phys. F 13 2127

Mohn P und Schwarz K 1985

Solid State Commun., in Druck

Moruzzi V L, Janak J F und Williams A R 1978

'Calculated Electronic Properties of Metals'

Pergamon Press, London

Mott N S 1964

Adv. Phys. 13 325

Muto T 1938

Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) 34 377

Narath A 1967a

in 'Hyperfine Interactions'

Her.: Freeman A J und Frankel R B

Academic Press, NewYork, 287

Narath A 1967b

Phys. Rev. 162 320

Narath A 1968

J. Appl. Phys. 39 553

Narath A und Weaver H T 1971a

Phys. Rev. 3 616

Narath A und Weaver H T 1971b

J. Physique Coll. 32 C1 992

Narita K, Umeda J-I und Kusumoto H 1966

J. Chem. Phys. 44 2719

Nilsson P O und Forssell G 1974

J. Physique 35 C4-57

Noer R J und Knight W D 1964

Rev. Mod. Phys. 36 177

Nordheim L 1931

Ann. Physik 9 607

Nusair M, Wilk L und Vosko S H 1981

J. Phys. F 11 1683

Oh K H, Harmon B N, Liu S H und Sinha S K 1976

Phys. Rev. B14 1283

Obata Y 1963

J. Phys. Soc. Japan 18 1020

Obata Y 1964

J. Phys. Soc. Japan 19 2348

Oelhafen P, Hauser E, Güntherodt H-J und Bennemann K H

1979

Phys. Rev. Letters 43 1134

Olliges J, Lötze A , Voitländer J,

Barfuss H, Böhnlein G, Gubitz F, Ittner W,

Lanzendorfer G, Kreische W und Röseler B 1985

Proceedings of the 8th Symposium on NQR,

Darmstadt

Onodera Y und Okazaki M 1966a

J. Phys. Soc. Japan 21 1273

Onodera Y und Okazaki M 1966b

J. Phys. Soc. Japan 21 2400

Panissod P, Aliaga-Guerra D, Amamou A,
Durand J, Johnson W L, Carter W L und Poon S J 1980
Phys. Rev. Letters **44** 1965

Pake G E 1956
Solid State Phys. **2** 1

Pyykkö P 1978
in 'Advances in Quantum Chemistry', Vol. II
Academic Press, NewYork, 353

Ries G und Winter H 1979
J. Phys. F **9** 1589

Rivory J 1977
Phys. Rev. B **15** 3119

Rose M E 1961
'Relativistic Electron Theory'
Wiley, NewYork

Rossier D und MacLaughlin D E 1970
Phys. Kond. Mater. **11** 66

Rubens A, deCastro B und Schumacher R T 1973
Phys. Rev. B **7** 105

Ruderman M A und Kittel C 1954
Phys. Rev. **96** 99

Scarborough J B 1966

'Numerical Mathematical Analysis'

John Hopkins Press, Baltimore, 215

Schratter J und Williams D L 1972

Phys. Rev. B5 4302

Segall B und Watson Yang T-J 1980

Phys. Rev. B21 3737

Shen A P 1974

Phys. Rev. B9 1328

Shevchick N J und Goldmann A 1974

J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 5 631

Shiba H 1971

Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) 16 77

Siderer Y und Luz Z 1980

J. Magn. Reson. 37 449

Slichter C P 1980

'Principles of Magnetic Resonance'

Springer Verlag, Berlin

Smith T B 1970a

J. Phys. C 3 398

Smith T B 1970b

J. Phys. C 3 1159

Smith P V 1979

J. Phys. F 11 1063

Socher W 1980

Diplomarbeit, Universität München

Socher W 1985

Dissertation, Universität München, in Vorbereitung

Soven P 1967

Phys. Rev. 156 809

Soven P 1970

Phys. Rev. B2 4715

Staunton J, Gyorffy B L und Weinberger P 1980

J. Phys. F 10 2665

Staunton J 1982

Disseration, Universität Bristol

Stenzel E und Winter H 1985

J. Phys. F 15 1571

Stephen M J 1961

Phys. Rev. 123 126

Stephen M J 1962

Proc. Phys. Soc. 79 987

Stocks G M, Gyorffy B L und Temmerman W M 1978

Phys. Rev. Lett. 41 339

Stocks G M, Temmerman W M und Gyorffy B L 1979

in 'Electrons in disordered Metals and at Metallic
Surfaces'

Her.: Phariseau P, Gyorffy B L und Scheire L

Plenum Press, NewYork, 193

Stöhr B 1985

Diplomarbeit, Universität München, in Vorbereitung

Takada S 1966

Progr. Theor. Phys. Suppl. 36 224

Temmerman W M, Stocks G M und Gyorffy B L 1978

J. Phys. F 9 1719

Terakura K und Kanamori J 1973

J. Phys. Soc. Japan 34 1520

Torgeson D R und Barnes R G 1975

J. Chem. Phys. 62 3968

Townes C H, Herring C und Knight W D 1950

Phys. Rev. 77 852

Tterlikkis L, Mahanti S D und Das T P 1968
Phys. Rev. 176 10

Tterlikkis L, Mahanti S D und Das T P 1969
Phys. Rev. 178 630

Velicky B, Kirkpatrick S und Ehrenreich H 1968
Phys. Rev. 175 747

Vosko S H und Perdew J P 1975
Can. J. Phys. 53 1385

Wagner C N, Light T B, Halder N C und Lukens W E 1968
J. Appl. Phys. 39 3960

Watson R E, Bennett L H, Carter G C und Weisman I D 1971
Phys. Rev. B3 222

Weinberger P 1982
J. Phys. F 12 2171

Weinberger P, Staunton J und Gyorffy B L 1982
J. Phys. F 12 2229

Weinberger P, Gonis A, Freeman A J und Boring A M 1985
Phys. Rev. B31 1971

Weinberger P und Gonis A 1985
in 'Handbook on the Physics and Chemistry of the
Actinides', Vol.5
in Vorbereitung

Weisman I D und Knight W D 1968
Phys. Rev. 169 373

Wessel P R 1963
Phys. Rev. 132 2062

Wigner E P 1959
'Group Theory'
Academic Press, NewYork

Williams A R, Janak J F und Moruzzi V L 1972
Phys. Rev. B6 4509

Wilk L, Nusair M und Vosko S H 1981
Can. J. Phys. 59 585

Winter J 1971
Magnetic Resonance in Metals
Oxford University Press, London

Winter H und Stocks G M 1984
Phys. Rev. B27 882

Winter H, Durham P J und Stocks G M 1985
J. Phys. F 14 1047

Winter H, Durham P J, Stocks G M und Temmerman W M 1985
Phys. Rev., in Druck

Yafet Y 1961

J. Phys. Chem. Solids 21 99

Yafet Y und Jaccarino V 1964

Phys. Rev. A133 1630

Yasui M und Shimizu M 1979

J. Phys. F 9 1653

Yoshida H K, Terakura K und Kanamori J 1980

J. Phys. Soc. Japan 48 1504

Yoshida H K, Terakura K und Kanamori J 1981

J. Phys. Soc. Japan 50 1942

Lebenslauf

28. Sept. 1955	Geburt in Ellwangen/Jagst
1962-1974	Schulbesuch in Pommertsweiler und in Ellwangen/Jagst
14. Juni 1974	Abitur am Peutingen-Gymnasium in Ellwangen/Jagst
1. Juli 1974- 30. Juni 1976	zweijährige Dienstzeit bei der Bundeswehr
WS 1976	Beginn des Physikstudiums an der Universität München
Nov. 1978	Abschluß der Vordiplomprüfungen
1. Juni 1980- 30. Nov 1981	Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Voitländer am Institut für phys. Chemie der Universität München
16. März 1982	Abschluß der Diplomprüfungen
Seit 1. April 1982	Bearbeitung des vorliegenden Themas bei Prof. Dr. J. Voitländer am Institut für phys. Chemie der Universität München
Seit Sept. 1983	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für phys. Chemie der Universität München
15. März 1984- 15. Aug. 1984	Studienaufenthalt an der Technischen Universität Wien

